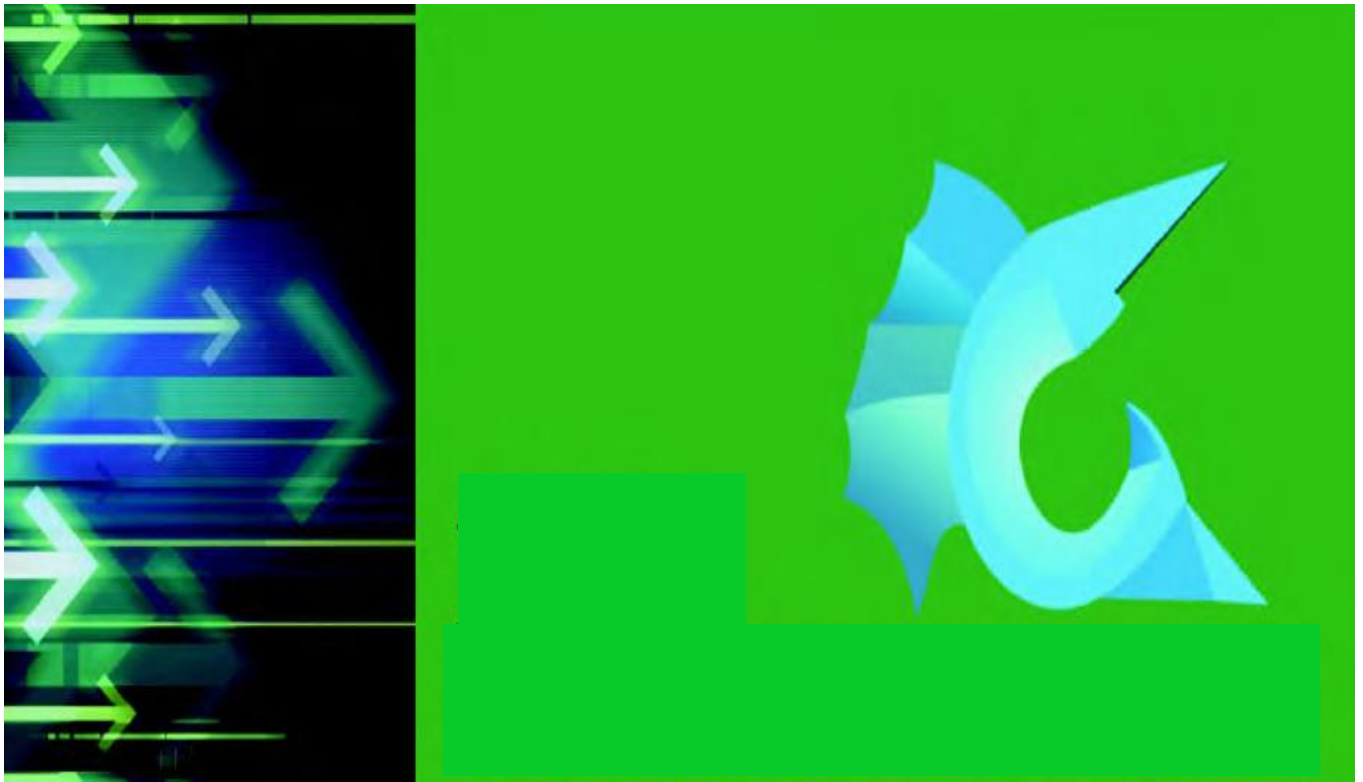


SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO



*Manzanillo, Colima del 27 al 30 de
octubre de 2009.*

XXII Congreso Nacional de la S.P.M.

Información Legal:

SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO, Año 8, No. 8, enero – diciembre 2009, es una publicación anual editada por la Sociedad Polimérica de México, A.C., Carretera Panorámica Prepa Pastita No. 12500, Barrio de la Alameda, C.P. 36000, Tel. 6641738928, <http://www.sociedadpolimerica.mx/portal/?p=memorias>, aliceac@tectijuana.mx.

Editor responsable: Dr. Ángel Licea-Claveríe. Reserva de Derechos al Uso Exclusivo No. 04-2015-052710244200-203, ISSN: 2448-6272, ambos otorgados por el Instituto Nacional del Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Sociedad Polimérica de México, A.C., Carretera Panorámica Prepa Pastita No. 12500, Barrio de la Alameda, C.P. 36000, Tel. 6641738928, a cargo de la Dra. Beatriz García Gaitán, fecha última modificación, 19 de enero de 2010.

Las opiniones expresadas por los autores, no necesariamente reflejan la postura del editor de la publicación.

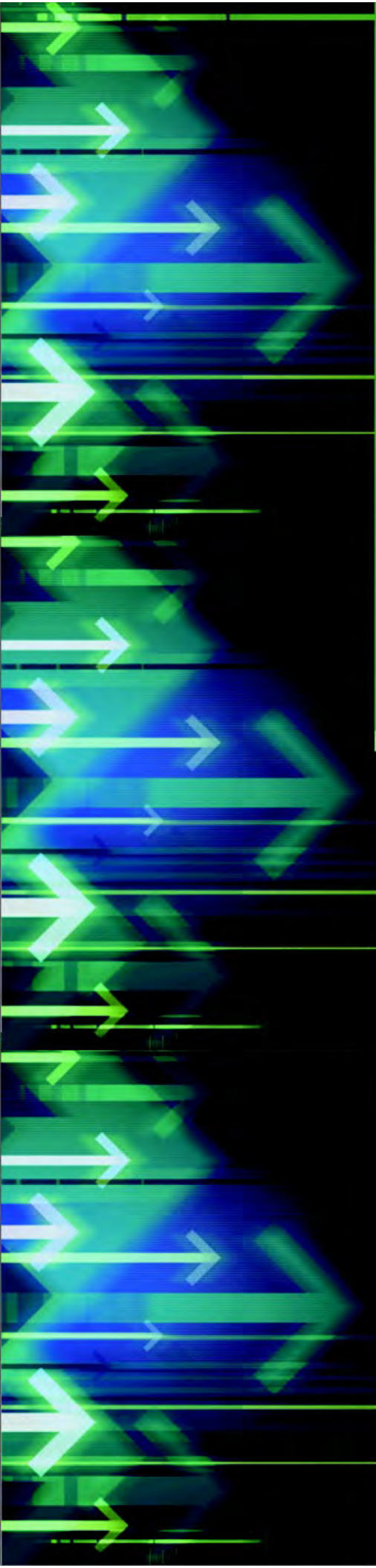
Queda prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la Sociedad Polimérica de México, A. C.

COMITÉ EDITORIAL

***Rubén González-Núñez, Antonio Martínez-Richa
y Martín R. Arellano-Martínez***

PATROCINADORES





XXII CONGRESO SPM 2009

XXII Congreso Nacional
de la Sociedad Polimérica de México
DEL **27** AL **30** DE **OCTUBRE**

Manzanillo, Colima.
Hotel Barceló Karmina Palace



DIRECTORIO

MESA DIRECTIVA 2007-2009

Dr. Rubén Gonzalez Núñez
PRESIDENTE

rubenglz@cencar.udg.mx

Dr. Antonio Martínez Richa
SECRETARIO GENERAL

richa@quijote.ugto.mx

Dr. Martín R. Arellano Martínez
Tesorero

marellan@cencar.udg.mx

Dra. Beatriz García Gaitán
Secretario de Publicaciones

beatrizggmx@yahoo.com

Dr. Eduardo Mendizábal Mijares
Secretario de Asuntos Académicos

lalomendizabal@hotmail.com

Dr. J. Gabriel Luna Bárcenas
Secretario de Desarrollo Tecnológico

glunascf@yahoo.com

Dr. Enrique Saldívar Guerra
Secretario de Relaciones Industriales

esaldivar@ciqa.mx

**COMITÉ ORGANIZADOR
XXII CONGRESO DE LA SPM**

DR. MARTÍN R. ARELLANO MARTÍNEZ

DR. ALEJANDRO GONZÁLEZ ÁLVAREZ

DR. RUBÉN GONZÁLEZ NÚÑEZ

DRA. MARÍA ELENA HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

DRA. ROSA MARÍA JIMÉNEZ AMEZCUA

DR. ENRIQUE MICHEL VALDIVIA

DR. FRANCISCO J. MOSCOSO SÁNCHEZ

DR. PEDRO ORTEGA GUDIÑO

DR. JORGE R. ROBLEDO ORTÍZ

Memorias editadas con la colaboración especial del
MSI. Martín Arturo García González
Área de Desarrollo y Bases de Datos
UMI-CTA
CUCEI UdG

INTRODUCCIÓN

La sociedad Polimérica de México AC (SPM) y la Universidad de Guadalajara a través del Departamento de Ingeniería Química del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, organizan el XXII Congreso Nacional de la SPM.

La SPM en los últimos años ha entrado en un proceso de internacionalización donde la presencia de investigadores nacionales se encuentra de manera permanente colaborando con investigadores de diferentes partes del mundo, demostrando la calidad del trabajo científico que se realiza en México. El incremento en el número de publicaciones y de patentes hace a la SPM una Asociación Civil productiva y dinámica, donde sus miembros se caracterizan por formar parte del Sistema Nacional de Investigadores y de la Academia Mexicana de Ciencias. Es una AC que continuamente está presentando propuestas de proyectos al CONACyT con un buen porcentaje de aceptación. Actualmente la SPM pertenece al Registro Nacional de Instituciones y Empresas Científicas y Tecnológicas (REINIECYT No. 2008/5874) y está en proceso su incorporación a la IUPAC. La organización del pasado congreso Binacional MEX – USA fue de gran impacto para crear una visión de calidad y de presencia internacional.

La SPM desde su fundación ha organizado cada año este congreso en el que se reúnen sus miembros y un número nutrido de estudiantes. En Manzanillo no es la excepción, se presentaran más de 170 trabajos relacionados con el área de polímeros, cuatro pláticas plenarias y dos cursos; uno de Reometría y otro de Caracterización de Polímeros. Esperamos y deseamos que todos disfruten este evento y sea de gran beneficio en su desarrollo profesional.

Rubén González-Núñez

Contenido

Presentaciones Orales

Plenaria

APLN-O-01	FUNCTIONALLY GRADED MATERIALS: A NEW CLASS OF MATERIALS? Rodrigue Denis.	1
APLN-O-02	APPLICATIONS AND BIOCOMPATIBILITY OF N-DOPED CARBON NANOTUBES AND GRAPHITIC NANORIBBONS Terrones Mauricio.	2
APLN-O-03	POLÍMEROS Y LA MEDICINA REGENERATIVA Olayo Roberto.	3
APLN-O-04	CHAIN ARCHITECTURE-POLYMER RHEOLOGY RELATIONSHIPS García-Franco César A..	3

Biopolímeros

BIO-O-01	OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE QUITOSANA Y QUITOSANA ENTRECruzADA PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS López-Dellamary Toral Fernando Antonio, Tenorio Sandoval Ana Rosa, Hernandez Elena.	4
BIO-O-02	OBTENCIÓN DE NANOESPUMAS A PARTIR DE MEZCLAS DE ÁCIDO POLILÁCTICO CON POLIMETIL METACRILATO POLIMERIZADO IN SITU Gutierrez-Villarreal Mario, Herrera-Castillo Mayra, Gómez Idalia.	4
BIO-O-03	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS POLIURETANOS BIDEGRADABLES NO TÓXICOS CON SEGMENTO DURO CRISTALINO Marcos-Fernandez Angel, Blanco Loarte Lucía, Lopez Valentin Juan.	5
BIO-O-04	OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN POR FTIR, PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA Y SOLUBILIDAD DE PELÍCULAS DE QUITOSANO DE BAJO PESO MOLECULAR UTILIZANDO MEZCLAS BINARIAS DE ACIDOS ORGANICOS Anguiano-Melo Susana, Arroyo-Bautista Moises Emmanuel, García-Hernandez Edgar, Salgado-Delgado Rene, Rangel-Vazquez Norma-Aurea.	6

BIO-O-05	ESTUDIO DE IMPLANTE DE POLÍMERO SEMICONDUCTOR EN LESIÓN DE MÉDULA ESPINAL EN RATA MEDIANTE ANÁLISIS DE IMÁGENES	7
	Morales Guadarrama Axayacatl, Olayo Roberto, Ríos Camilo, Salgado Ceballos Hermelinda, Morales-Corona Juan, Cruz Guillermo J., Olayo Ma. Guadalupe, Alvarez Mejía Ana Laura, Mondragón Lozano Rodrigo, Diaz-Ruiz Araceli.	
BIO-O-06	INFLUENCIA DEL CAMPO MAGNÉTICO SOBRE LA REGENERACIÓN AXONAL DESPUÉS DEL IMPLANTE DE UN POLÍMERO SEMICONDUCTOR EN UN MODELO DE LESIÓN COMPLETA DE MÉDULA ESPINAL	8
	Alvarez Mejía Ana Laura, Morales-Corona Juan, Olayo Roberto, Cruz Guillermo J., Olayo Ma. Guadalupe, Mondragón Lozano Rodrigo, Morales Guadarrama Axayacatl, Escalona Delgado Aldo, Ríos Castañeda Camilo, Díaz Ruiz Araceli, Salgado Ceballos Hermelinda.	
BIO-O-07	PRUEBAS IN VIVO Y IN VITRO DE PRODUCCIÓN DE TESTOSTERONA EN ANDAMIOS POLIMÉRICOS RECUBIERTOS CON UNA PELÍCULA DELGADA DE POLIPIRROL SINTETIZADA POR PLASMA	9
	Morales-Corona Juan, Raya Rivera Atlántida Margarita, Olayo Roberto, Esquiliano Rendón Diego, Acevedo Olvera Leonardo.	
BIO-O-08	PREPARATION OF MACROPOROUS AND MICROCHANNEL STRUCTURES OF CROSSLINKED CHITOSAN AND PVA-CHITOSAN BY DIRECTIONAL FREEZING FOR WATER DECONTAMINATION	9
	García Carvajal Zaira Yunuen, García-Gaitán Beatriz, Zavala-Arce Rosa Elvira, Mauricio Sánchez Reina Araceli, Luna Bárcenas J. Gabriel.	
BIO-O-09	DIFERENCIACIÓN DE CÉLULAS NERVIOSAS SOBRE PELÍCULAS POLIMÉRICAS DE PIRROL POLIMERIZADO POR PLASMA	10
	Pérez-Tejada Rojas Elizabeth, Godínez Fernández Rafael, Morales-Corona Juan, Olayo Ma. Guadalupe, Olayo Roberto, Cruz Guillermo J..	
BIO-O-10	EVALUACIÓN ELECTROFISIOLÓGICA EN RATAS CON IMPLANTES POLIMÉRICOS EN LA MÉDULA ESPINAL	10
	Mondragón Lozano Rodrigo, Díaz-Ruiz Araceli, Salgado Ceballos Hermelinda, Olayo Roberto, Morales-Corona Juan, Cruz Cruz Guillermo, Olayo Ma. Guadalupe, Alvarez Mejía Ana Laura, Morales Guadarrama Axayacatl, Ríos Castañeda Camilo.	
BIO-O-11	CARACTERIZACION POR FTIR, CARÁCTER HIDROFÍLICO-HIDROFÓBICO Y ABSORCIÓN DE HUMEDAD DE FIBRAS LARGAS DE AGAVE MODIFICADAS POR TRATAMIENTOS QUÍMICOS DUALES	11
	Leal-Castañeda Everth Jimena, Duarte-Lopez Irene, Cajero-Sotelo Delia, García-Hernandez Edgar, Salgado-Delgado Rene, Rangel-Vazquez Norma-Aurea.	
BIO-O-12	SÍNTESIS DE UN BIOPOLÍMERO ENTRECruzADO A PARTIR DE QUITOSANO-XANTANA Y SU ESTUDIO PRELIMINAR COMO ADSORBENTE EN LA REMOCIÓN DE CD (II)	11
	Sánchez-Escamilla Cesar Iván, García-González Rafael, García-Gaitán Beatriz, Zavala-Arce Rosa Elvira, Barceló-Quintal Icela, Muro Urista Claudia Rosario.	

BIO-O-13	SUPERFICIES BIOMIMÉTICAS EN IMPLANTES DENTALES: EFECTOS DEL AGENTE OSTEOINDUCTOR.	12
	Lopez Aldrete Alejandro, Teran Figueroa Yolanda, Perez Elias, Hernandez Martinez Alba Elizabeth, Morales-Corona Juan, Enriquez Juana.	
BIO-O-14	PREPARATION OF MICROPARTICLES OF ALOE VERA MUCILAGE - WATER SOLUBLE CHITOSAN BY SPRAY DRYING USING GENIPIN	12
	Rangel-Rodríguez Adriana-Marisol, Balagurisami Nagamani, Rodríguez-González Francisco, Velasco-Tellez Abraham, Contreras-Esquivel Juan-Carlos.	

Fisicoquímica y Caracterización

FIS-O-01	PROPIEDADES TÉRMICAS Y CINÉTICA DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL PTMA	13
	Cardoso Judith, López-Peña Hugo, González Ignacio, Frontana-Uribe Bernardo, Frontana-Vázquez Carlos.	
FIS-O-02	SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS EN BLOQUES CONTENIENDO N-ISOPROPILACRILAMIDA Y ESTUDIO DE NANOESTRUCTURAS FORMADAS EN ESTADO SÓLIDO	14
	Vega-Ríos Alejandro, Licea Claverie Ángel, Zizumbo-López Arturo, Alexander-Katz Roberto, Castillo-Ocampo Patricia.	
FIS-O-03	EFECTO DE DIVERSOS PARÁMETROS Y TIPO DE SÍNTESIS EN EMULSION, SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE MATERIALES POLIMERICOS DE ACRILATO DE BUTILO/ESTIRENO	15
	Núñez-Pérez Francisco Augusto, Aranda García Francisco José, González-Ortiz Luis Javier, Jasso Gastinel Carlos Federico.	
FIS-O-04	EFECTO DE LA RELACIÓN MONÓMERIC, DE LA CANTIDAD DE ENTRECruzANTE Y EL PH EN LA CAPTACIÓN DE IONES CU (II) MEDIANTE HIDROGELES DE ÁCIDO ACRÍLICO/ACRILAMIDA.	15
	Orozco Guareño Eulogio, Santiago Gutierrez María Fernanda, Gómez Salazar Sergio.	
FIS-O-05	EVALUACION DE LA CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO DE HIDROGELES SULFONADOS.	16
	Garcia Enriquez Salvador, Torres Jaramillo Adriana Patricia, Fernandez Escamilla Victor Vladimir A., Reyes Gonzalez Ignacio, Cerpa Gallegos Martha Alejandra, Jimenez Amezcua Rosa Maria, Rentería Maite.	

Ingeniería de Reacciones de Polimerización

ING-O-01	EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE POLI(ACRILAMIDA)/POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) SOBRE LA CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO Y RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN DE HIDROGELES DE POLI(N-ISOPROPIL ACRILAMIDA).	16
	Rabelero Martín, Pérez Adriana, García Daniel Alejandro, Sánchez Díaz Juan Carlos, Ortega Laura E., Becerra Fausto, Mendizábal Mijares Eduardo, Puig Jorge E..	
ING-O-02	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE POLIISOPRENO MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN POR LOTES	17
	Apolinar Yolanda, Díaz de León Ramón, Saade Caballero Hened, Lòpez Guillermo.	
ING-O-03	CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN MÁXIMA DE EMULSIFICANTE EN LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN	17
	Villegas Pañeda Cecilia Ximena, Gracia Fadrique Jesús.	
ING-O-04	EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN EN LA CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN CONVENCIONAL DE METIL METACRILATO.	18
	Carro Shirley, López Elvira, Zamora Julio, Herrera-Ordóñez Jorge.	
ING-O-05	COPOLIMERIZACIÓN DE ACRILATO DE BUTILO Y ESTIRENO MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN III: EFECTO DE TIPO DE AMIDA Y TIPO DE INICIADOR	18
	Herrera Reséndiz Juan Roberto, Estrada Monje Anayansi, López Ramírez Sagrario.	
ING-O-06	MODELACIÓN DE LA CINÉTICA DE COPOLIMERIZACIÓN CONTROLADA CON AGENTES TIPO NITRÓXIDO (NMRP) DE MONÓMEROS VINÍLICOS/DIVINÍLICOS	19
	Hernández Ortiz Julio César, Vivaldo Lima Eduardo, Mcmanus Neil T., F. Lona Liliane M., Penlidis Alexander.	
ING-O-07	STYRENE MICROEMULSION POLYMERIZATION KINETICS ASSESSMENT: TEMPERATURE EFFECTS ON ESTIMATED PARAMETERS	20
	López-Aguilar Esteban, López-Serrano Francisco, Puig Jorge E., Mendizábal Mijares Eduardo, Alvarez Jesús.	
ING-O-08	SOLUTION OF THE EQUATIONS FOR THE FULL MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION IN ADDITION POLYMERIZATION BY DIRECT INTEGRATION: A PROBLEM RE-ASSESSMENT	21
	Saldívar-Guerra Enrique, Infante-Martínez Ramiro, Vivaldo Lima Eduardo, Flores-Tlacuahuac Antonio, Zapata Iván.	

Mezclas y Materiales Compuestos

MMC-O-01	MEMBRANAS COMPUESTAS BASADAS EN ACETATO DE CELULOSA: PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES POTENCIALES	22
	Castillo-Ortega María Mónica, Rodríguez Felix Francisco, Santos-Sauceda Irela, Nájera-Luna Alma Leticia, Rodríguez Félix Dora Evelia, Romero Garcia Jorge, Herrera Franco Pedro Jesús.	
MMC-O-02	ESTRUCTURA CELULAR Y PROPIEDADES DE ESPUMAS DE NANOCOMPUESTOS BASADOS EN MEZCLAS DE POLICAPROLACTONA/ALMIDÓN-TERMOPLÁSTICO	23
	Ramírez-Arreola Daniel E., González-Núñez Rubén, Arellano Martín, Robledo-Ortíz Jorge R., Rodrigue Denis.	
MMC-O-03	BALÍSTICA EN MATERIALES COMPUESTOS DE ARAMIDA/PP CON DIFERENTES MÉTODOS DE PROCESAMIENTO	23
	Carrillo Baeza J. Gonzalo, Gamboa Castellanos Ricardo A., González Chi P. Iván, Martín Barrera César.	
MMC-O-04	ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE MATERIALES COMPUESTOS HÍBRIDOS LIVIANOS.	24
	Carrillo Baeza J. Gonzalo, Xool Chuil Anhuar J., Herrera Franco Pedro Jesús.	
MMC-O-05	ADSORPTION OF CD(II) AND CU(II) USING A RECYCLED COMPOSITE COATED WITH CHITOSAN	24
	Vazquez Milton, Gómez Hermosillo César, Gómez Salazar Sergio, Rodrigue Denis, González-Núñez Rubén, Luna Bárcenas J. Gabriel, Mani-Gonzalez Giovanni, Herrera-Gomez Alberto.	

Nanotecnología

NAN-O-01	SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS BASE PS Y PMMA SINTETIZADOS POR EMULSIÓN CON NANOPARTÍCULAS DE AG	25
	Betancourt Rebeca, Cabrera Miranda Cristal, Puente Urbina Bertha, Rodríguez Fernández Oliverio.	
NAN-O-02	STUDY OF THE EFFECT OF ORGANO-MODIFIED NANOCCLAYS ON THERMAL DEGRADATION AND UV RADIATION BEHAVIOR OF PLASTIC FILM	25
	Lopez Adriana, Ramirez Eduardo, Sanchez Saul.	
NAN-O-03	NANOCOMPOSITOS DE POLÍMEROS ELECTROLITOS PARA SU APLICACIÓN EN BATERÍAS DE LITIO.	26
	Cardoso Judith, Vázquez Gerardo, González Ignacio, Soria Olivia, Cruz Raúl.	

NAN-O-04	OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE POLIPIRROL POR MEDIO DE PLASMA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA.	26
	Vasquez-Ortega Miguelina, Ortega-Lopez Mauricio, Morales-Corona Juan, Olayo Roberto, Cruz Guillermo J., Olayo Ma. Guadalupe.	
NAN-O-05	SÍNTESIS DE POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO EN PRESENCIA DE NANOPARTÍCULAS EMPLEANDO POLIBUTADIENO ALTO CIS	27
	Díaz de León Ramón, Gonzalez Vega Refugio, Acuna Vazquez Pablo, Santillana Marín Ruben, Betancourt Rebeca.	
NAN-O-06	INCORPORACIÓN “IN SITU” DE NANOPARTÍCULAS DE OXIDO DE ZINC EN POLI(ACRILONITRILLO-BUTADIENO-ESTIRENO): ESTUDIO DEL EFECTO DEL TRATAMIENTO SUPERFICIAL SOBRE CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES FINALES	27
	Betancourt Rebeca, Díaz de León Ramón, Falcón Luis, Acuna Vazquez Pablo, Palacios Mario.	
NAN-O-07	FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE TIO ₂ MEDIANTE SALES DE HALÓGENO NITRÓXIDO (BR-TEMPO). ESTUDIOS EXPERIMENTALES Y POR SIMULACIÓN MOLECULAR.	28
	Nieto-López Israel, Bonilla-Cruz José, Sánchez-Vazquez Mario.	
NAN-O-08	SINTESIS DE NANOPARTICULAS DE ORO EN UN SOLO PASO, EMPLEANDO COPOLIMEROS DE BLOQUE, Y CARACTERIZACION REOLOGICA.	28
	Tepale Nancy, Hernández-Segundo Arcelia, Fernandez Escamilla Victor Vladimir A., Hernández-Torres Elena, Cruz Daniel, Pérez-Díaz Lydia M., Sánchez-Cantú Manuel.	
NAN-O-09	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE POLIPIRROL MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN	29
	Ovando-Medina Victor, Lopez-Lopez J. Ivón, Ledezma Raquel, Mendizábal Mijares Eduardo, Peralta-Rodriguez Rene.	

Reología y Procesamiento

REO-O-01	PROPIEDADES DINÁMICO-MECÁNICAS DE NANOCOMPOSITOS OBTENIDOS CON MMT Y POLÍMEROS ELECTROLITOS.	29
	Cardoso Judith, Romo-Uribe Ángel, Mejía Héctor, Flores Araceli.	
REO-O-02	MICROESTRUCTURA DE MATERIALES COMPUESTOS A BASE DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD Y POLIANILINA	30
	Cab-Ucán Rosana, Canul-Pacheco Icela Maria, Kú-Herrera José de Jesús, Cupul-Manzano Carlos Vidal, Cruz-Estrada Ricardo Herbé.	

REO-O-03	CONTROL DE INESTABILIDADES EN EL FLUJO POISEUILLE DE MOLECULAS DE DISTINTA ESTRUCTURA MOLECULAR MEDIANTE DINAMICA MOLECULAR DE NO EQUILIBRIO.	30
	Castillo Tejas Jorge, Temoltzin Avila Marilu, Alvarado Juan Francisco Javier, Manero Brito Octavio.	
REO-O-04	PREDICCIÓN DE LA DISIPACION VISCOSA Y CAIDA DE PRESIÓN EN UNA GEOMETRÍA CONTRACCION-EXPANSION USANDO DINAMICA MOLECULAR DE NO EQUILIBRIO.	31
	Castillo Tejas Jorge, Rojas Morales Ancelmo, Alvarado Juan Francisco Javier, Manero Brito Octavio.	
REO-O-05	STUDY OF THE PULSATING FLOW OF A STRUCTURAL COMPLEX KINETIC LIQUID	31
	Valencia Herrera, Calderas García Fausto, Manero Brito Octavio, Medina Torres Luis, Sánchez-Olivares Guadalupe, Sánchez Solis Antonio.	

Síntesis y Química de Polímeros

SQP-O-01	SINTESIS DE NUEVOS ADITIVOS ANTIENCOGIMIENTO A PARTIR DE LA GLICERINA PARA LA FOTOPOLIMERIZACIÓN CATIONICA DE MONOMEROS EPÓXICOS	32
	Berlanga Maria Lydia, Acosta Ricardo, Savage Amy Grace, Garcia Aida.	
SQP-O-02	HACIA LA POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA VÍA RAFT DE N-VINIL CAPROLACTAMA	32
	Ponce Vargas Sandra Montserrat, Licea Claverie Ángel, Cornejo Bravo José Manuel.	
SQP-O-03	POLÍMEROS ESTRELLA CON NÚCLEO ENTRECruzADO Y NANOGELES POR LA TÉCNICA RAFT.	33
	Picos Corrales Lorenzo Antonio, Licea Claverie Ángel, Cornejo Bravo José Manuel, Arndt Karl Friedrich.	
SQP-O-04	ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS PROCESOS DE OBTENCIÓN POR LOTES Y CONTINUO EN LA SÍNTESIS DE POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO	33
	Díaz de León Ramón, Morales Graciela, Cano Isaac, Hernández-Valdez Martín, Acuna Vazquez Pablo.	
SQP-O-05	SÍNTESIS POR PLASMA Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE POLIPIRROL DOPADO CON CLORO.	34
	Cruz-Lopez Bibiana, Morales-Corona Juan, Olayo Roberto, Cruz Guillermo J., Olayo Ma. Guadalupe.	

SQP-O-06	SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS EN BLOQUE EMPLEANDO POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS MEDIANTE SALES DE OXOAMONIO	34
	Bonilla-Cruz José, Pérez-Rodríguez Fátima, Lara-Ceniceros Tania E., Saldívar-Guerra Enrique, Ramírez-Wong Diana G..	
SQP-O-07	ELABORACIÓN DE NANO-PARTÍCULAS DE PLA VÍA EMULSIÓN-EVAPORACIÓN: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN Y TIPO DE PVA E INFLUENCIA DE LA MEZCLA PVA-SDS DURANTE ALMACENAMIENTO	35
	Ramirez Contreras Jorge Carlos, Vargas Reyes Edna Lucia, Ortíz Rodríguez Juan Carlos, Hernández Belmares Perla J..	
SQP-O-08	EFECTO DE LA ARQUITECTURA MACROMOLECULAR DEL COPOLÍMERO COMPATIBILIZANTE SOBRE LA FORMACIÓN DE LA FASE ELASTOMÉRICA EN POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO	35
	de Anda Carlos, Morales Graciela, Sosa Jose, Knoepfel Dave.	
SQP-O-09	PREPARACIÓN DE COPOLÍMEROS EN BLOQUES A NIVEL PLANTA PILOTO MEDIANTE POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA VIVIENTE RAFT EMPLEANDO AGENTE DE TRANSFERENCIA DE CADENA	36
	Benvenuta-Tapia Juan José, Guerrero-Santos Ramiro, Hernández-Valdez Martín, Cortes-Tellez Pedro.	

Temas Especializados

TEM-O-01	CINÉTICAS DE HINCHAMIENTO DE DOS LÁTEX DE POLIESTIRENO, CON MONÓMEROS COMÚNMENTE UTILIZADOS EN EMULSIÓN	37
	González-Ortiz Luis Javier, López-Naranjo Edgar José.	
TEM-O-02	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS FLUORESCENTES POR REACCIÓN KNOEVENAGEL A PARTIR DE ALDEHÍDOS CON -CL, -F, -CN, -N(CH ₃) ₂ Y MEO-	37
	Cerón Margarita, Soriano-Moro J. Guillermo, Ruíz Fátima, Percino Zacarias M. Judith, Chapela Castañares Victor Manuel.	
TEM-O-03	ADSORCIÓN DE UN COLORANTE AZUL DISUELTO EN SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE ESFERAS DE HIDROGEL QUITOSANO-CELULOSA	38
	Villanueva Ávila Citlali Anahí, Díaz Nava María del Carmen, García-Gaitán Beatriz, Muro Urista Claudia Rosario, Ortega Aguilar Rosa Elena, Zavala-Arce Rosa Elvira.	
TEM-O-04	ANDAMIOS POLIMÉRICOS PARA RECONSTRUCCIÓN ÓSEA CON INGENIERÍA DE TEJIDOS.	38
	Austria Josue, Severiano Everardo, Morales-Corona Juan, Olayo Roberto.	

TEM-O-05	ESTUDIO MECANÍSTICO BÁSICO DE LA DEGRADACIÓN DE FORMULACIONES PLASTIFICADAS DE PVC ESTABILIZADAS CON ESTEARATOS DE CALCIO Y/O DE ZINC	39
	González-Ortiz Luis Javier, Arellano Martín, Sánchez-Peña María Judith, Contreras Ruiz Velasco Francisco Javier.	
TEM-O-06	ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE DESCOMPOSICIÓN NO-ISOTÉRMICA DE AZODICARBONAMIDA EN POLIETILENO MEDIANTE UN REÓMETRO CAPILAR	39
	Robledo-Ortíz Jorge R., Moscoso-Sánchez Francisco J., López-Bañuelos Rubén H., Ortega-Gudiño Pedro, González-Núñez Rubén, Rodrigue Denis.	
TEM-O-07	NUEVAS TÉCNICAS Y APLICACIONES PARA LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MEDIANTE ANÁLISIS TÉRMICO	40
	Dominguez Miguel Angel.	

Carteles

Biopolímeros

BIO-C-01	EFEECTO DEL PH EN LA LIBERACIÓN CONTROLADA DE TEOFILINA A PARTIR DE HIDROGELES DE REDES INTERPENETRADAS FORMADAS POR POLI(ACRILAMIDA) Y POLI(ÁCIDO--GLUTÁMICO)	40
	Real Felix Denisse, Rodríguez Félix Dora Evelia, Castillo-Ortega María Mónica.	
BIO-C-02	EFEECTO DEL PH EN LA LIBERACION CONTROLADA DE AMOXICILIDA A PARTIR DE REDES SEMI-INTERPENETRADAS FORMADAS POR POLI (ACRILAMIDA) Y POLI (ACIDO--GLUTAMICO).	41
	Perez Martinez Cinthia Jhovanna.	
BIO-C-03	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES DE REDES INTERPENETRADAS SENSIBLES A TEMPERATURA Y PH FORMADAS POR POLI(ACRILAMIDA) Y POLI(ÁCIDO-GAMMA-GLUTÁMICO)	42
	Rodríguez Félix Dora Evelia, Castillo-Ortega María Mónica, Romero Garcia Jorge, Ledezma Antonio.	
BIO-C-04	ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES FISICOQUIMICAS EN HIDROGELES DE QUITOSANA/HEXAMETAFOSFATO DE SODIO	43
	Becerra Fausto, Sánchez Díaz Juan Carlos, Ortega-Gudiño Pedro, González-Álvarez Alejandro, Martinez Ruvalcaba Agustin.	
BIO-C-05	RELAJACIONES MECÁNICAS Y DIELECTRICAS EN BIONANOCOMPUESTOS CON MATRIZ DE QUITOSANO Y NANOPARTÍCULAS DE PLATA	43
	Gonzalez Campos Janett Betzabe, Prokhorov Evgen, Luna Bárcenas J. Gabriel.	
BIO-C-06	ESTUDIO TEORICO EXPERIMENTAL PRELIMINAR DEL PROCESO ISISA (ICE SEGREGATION INDUCED SELF-ASSEMBLY)	44
	Quintero Ortega Iraís Amaranta, Robles García Diana Nallely, García Carvajal Zaira Yunuen, Luna Bárcenas J. Gabriel.	
BIO-C-07	GELIFICACIÓN IÓNICA DE PECTINA DE BAJO GRADO DE ESTERIFICACIÓN EXTRAÍDA DE GARBANZO	44
	Urias-Orona Vania, Lizardi-Mendoza Jaime, Carvajal-Millan Elizabeth, Martínez-López Ana Luisa, Rascón-Chu Agustín.	
BIO-C-08	GELES COVALENTES DE ARABINOXILANOS DE MAÍZ INDUCIDOS POR UNA LACASA: CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS Y ESTRUCTURALES	45
	Berlanga-Reyes Claudia, Lizardi-Mendoza Jaime, Carvajal-Millan Elizabeth, Rascón-Chu Agustín, Márquez-Escalante Jorge.	

BIO-C-09	ESTUDIO CINETICO DE LA INCORPORACION DE AMINAS EN POLIESTERES ALIFATICOS PARA OBTENER NUEVOS POLIMEROS BIODEGRADABLES	45
	Sandoval Hugo, Diaz Francisco, Martinez Antonio.	
BIO-C-10	CHEMO-ENZYMATIC SYNTHESSES OF POLYESTER-URETHANES	46
	Barrera-Rivera Karla A., Marcos-Fernandez Angel, Martinez-Richa Antonio.	
BIO-C-11	OBTENCIÓN DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES BASADOS EN ISOSORBIDE	46
	Vega Morales Julio Cesar, Barrera-Rivera Karla A., Martinez-Richa Antonio.	
BIO-C-12	ESTUDIO DE LIBERACIÓN DE UN FÁRMACO EN GELES DE POLI (ÁCIDO ACRÍLICO) / METIL CELULOSA	47
	Antonio-Cruz Rocio, Torres-Delgado Brenda Alejandra, Mendoza-Martínez Ana María, Chávez-Cinco María Yolanda, Purata Pérez Nora Alicia.	
BIO-C-13	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN BIOPOLÍMERO DE QUITOSANO-XANTANA	48
	Antonio-Cruz Rocio, Cruz-Maldonado Carolina, Mendoza-Martínez Ana María, Zavala-Arce Rosa Elvira, García-Gaitán Beatriz.	
BIO-C-14	CROSSLINKED HA-PVA CRYOGELS WITH MACROPOROUS AND 3D STRUCTURES FOR TISSUE ENGINEERING APPLICATIONS	48
	García Carvajal Zaira Yunuen, Fonseca Garcia Abril, Velasquillo María Cristina, Gómez Ricardo, Luna Bárcenas J. Gabriel, García-Gaitán Beatriz.	
BIO-C-15	PHYSICAL BIOFILMS OF CHITOSAN GELATION BY ENZYMATIC HYDROLYSIS OF UREA FOR SKIN SUBSTITUTES	49
	García Carvajal Zaira Yunuen, Serrato Ricardo, García Ricardo, Velasquillo María Cristina, Luna Bárcenas J. Gabriel, García-Gaitán Beatriz, Villaseñor-Ortega Francisco.	
BIO-C-16	BIOFILMS DE HA-PVA ENTRECRUZADOS Y SU APLICACIÓN COMO MATRIZ DE REGENERACIÓN DE TEJIDO EPITELIAL DE CÉRVIX Y COMO TRATAMIENTO ANTICANCEROSO EN CASOS DE CÁNCER CÉRVICO UTERINO.	49
	García Carvajal Zaira Yunuen, García-Gaitán Beatriz, Jave Luis, Aguilar Adriana, Luna Bárcenas J. Gabriel, Díaz Blancas Vianney, Dadó Lujano Iris, Ramos Alma L..	

BIO-C-17	SCAFFOLDS DE ALCOHOL POLIVINÍLICO- QUITOSANO - NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS Y CON NANOPARTICULAS DE HIDROXIAPATITA EMBEBIDAS PARA SU APLICACIÓN EN REGENERACIÓN ÓSEA.	50
	Fonseca Garcia Abril, García Carvajal Zaira Yunuen, Luna Bárcenas J. Gabriel, Gutierrez Perez Maria C., del Monte Muñoz de la Peña Francisco, Terrones Mauricio.	
BIO-C-18	EFEECTO DE DIFERENTES TRATAMIENTOS DE ACTIVACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE MEMBRANAS HECHAS DE QUITOSANA Y ÁCIDO GLUTÁRICO	50
	García Arellano Ana Gabriela, Ramos Quirarte Juan, Rangel Salas Irma Idalia, Turrado Saucedo José, González Cruz Ricardo.	
BIO-C-19	EFEECTO DEL POLIPROPILEN GLICOL DIGLICIL ÉTER EN LAS PROPIEDADES DE DESALACIÓN DE LAS MEMBRANAS DE ACETATO DE CELULOSA	51
	López Ortega Mónica Guadalupe, Ramos Quirarte Juan, Rangel Salas Irma Idalia, Manríquez González Ricardo, González Cruz Ricardo.	
BIO-C-20	APLICACIÓN DE UN HIDROGEL SULFONADO EN LA GERMINACIÓN Y CRECIMIENTO DE LA SEMILLA DE LA MANZANA	51
	Cerpa Gallegos Martha Alejandra, Sanz Lopez Ana Esperanza, Hijar Estrada Maria Teresa, Lara Valencia Vicente Arturo, Garcia Enriquez Salvador.	
BIO-C-21	EFEECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE UN MONÓMERO EN LA COPOLIMERIZACIÓN INJERTO DE PLUMAS DE POLLO Y HEMA	52
	Flores Hernández Cynthia Graciela, Rivera Armenta José Luis, Martínez Hernández Ana Laura, Velasco Santos Carlos, de Alva Salazar Hugo Eduardo.	
BIO-C-22	SÍNTESIS DEL HIDROGEL QUITOSANO-XANTANA ENTRECruzADO CON ETILENGLICOL DIGLICIDIL ÉTER Y SU CARACTERIZACIÓN MEDIANTE FTIR, FRACCIÓN DE AGUA Y SEM	52
	García-Rivas Jose Luis, Mejía-Madera Ignacio Daniel, Heraz-Segura Aldo, García-Gaitán Beatriz, Zavala-Arce Rosa Elvira.	
BIO-C-23	SISTEMA BIOQUÍMICO – POLIMÉRICO DE UNA SÍLICE GEL PARA LA INMOVILIZACIÓN COVALENTE DE LA ENZIMA RLAP	53
	Hernández-Moreno Ana-Velia, Luna Bárcenas J. Gabriel, Villaseñor-Ortega Francisco, Medina-Rivero Emilio.	
BIO-C-24	FORMATION OF POLYELECTROLYTE COMPLEX OF REMAZOL BRILLIANT BLUE WITH WATER SOLUBLE CHITOSAN	53
	Navarro-Silva Jesús-Manuel, Ovalle-Rodríguez Joel-Orlando, Ramos-De-la-peña Ana-Mayela, Rangel-Rodríguez Adriana-Marisol, Contreras-Esquivel Juan-Carlos.	

BIO-C-25	PREPARATION AND ENZYMATIC DEGRADATION OF ALCOHOL INSOLUBLE SOLIDS JICAMA CELL WALLS BY POLYSACCHARIDE-DEGRADING ENZYMES	54
	Ramos-De-la-peña Ana-Mayela, Rangel-Rodríguez Adriana-Marisol, Contreras-Esquivel Juan-Carlos.	
BIO-C-26	MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE BIOPOLÍMEROS MEDIANTE PLASMAS A PRESIÓN ATMOSFÉRICA	54
	Gardea Jimenez Diana, González-Álvarez Alejandro, Martinez Gomez Alvaro de Jesus, Martinez Ruvalcaba Agustin, Cruz Barba Luis Emilio.	
BIO-C-27	HIDROGELES FORMADOS CON BIOPOLÍMEROS MODIFICADOS USANDO UN REACTOR DE DESCARGAS DE BARRERA DIELECTRICA	55
	Orihuela Hernandez Reyna G., Martinez Gomez Alvaro de Jesus, Martinez Ruvalcaba Agustin, Arellano Martín, Cruz Barba Luis Emilio, González-Álvarez Alejandro.	

Fisicoquímica y Caracterización

FIS-C-01	RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE H Y ¹³ C, DE PRE-POLÍMEROS EMPLEADOS EN SÍNTESIS DE POLIURETANOS.	55
	Rangel-Vazquez Norma-Aurea, Gregory-Valdes Barbara, Fernandez Susete, Moura Joao Carlos, Bello Adonis.	
FIS-C-02	ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO Y MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO DE IPN'S DE POLIURETANO/POLIANILINA (PU/PANI)	56
	Rangel-Vazquez Norma-Aurea, Salgado-Delgado Rene, García-Hernandez Edgar, Mendoza-Martínez Ana María.	
FIS-C-03	ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE LA POLI(VINIL PRIRROLIDONA) UTILIZANDO TGA ACOPLADO A FTIR	56
	Herrera-Kao Wilberth, Cauich-Rodríguez Juan V., Vázquez-Torres Humberto, Cervantes-Uc José Manuel.	
FIS-C-04	TIME-RESOLVED SYNCHROTRON SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING STUDY OF DOUBLE YIELDING IN LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENE	57
	Romo-Uribe Ángel, Olayo Roberto, Manzur Angel.	
FIS-C-05	DETERMINACION DE PARAMETROS MACROMOLECULARES DE POLIMEROS ASOCIATIVOS MEDIANTE DISPERSION DE LUZ	57
	Gonzalez Coronel Valeria Jordana, Jimenez Regalado Enrique, Percino Zacarias M. Judith, Chapela Castañares Victor Manuel.	

FIS-C-06	EVALUACION DE LA CINETICA DE HINCHAMIENTO DE HIDROGELES ACRILICOS SULFONADOS EN SOLUCIONES IONICAS	58
	Cerpa Gallegos Martha Alejandra, Herrera Vargas Jonathan Josue, Monroy Vazquez Francisco Jose, Villalobos Jimenez Yarit Naum, Hajar Estrada Maria Teresa, Lara Valencia Vicente Arturo, Garcia Enriquez Salvador, Reyes Gonzalez Ignacio.	
FIS-C-07	INFLUENCIA DE LA COMPOSICION QUIMICA DE UN HIDROGEL, SOBRE LA CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO	58
	Garcia Enriquez Salvador, Baez Reyes Maria Guadalupe, Herrera Vargas Jonathan Josue, Reyes Gonzalez Ignacio, Cerpa Gallegos Martha Alejandra, Jimenez Amezcua Rosa Maria, Rentería Maite.	
FIS-C-08	INFLUENCIA DE LA HISTORIA TÉRMICA SOBRE LA CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO DE UN HIDROGEL ACRILICO	59
	Garcia Enriquez Salvador, Monroy Vazquez Francisco Jose, Villalobos Jimenez Yarit Naum, Lara Valencia Vicente Arturo, Reyes Gonzalez Ignacio, Cerpa Gallegos Martha Alejandra.	

Ingeniería de Reacciones de Polimerización

ING-C-01	SIMULACIÓN DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN DE ESTIRENO ACTIVADA CON MICROONDAS	59
	Ramirez Cupido Mauclia, Jaramillo Soto Gabriel, García Morán Pedro Raymundo, Vivaldo Lima Eduardo, Tenorio López José Alfredo.	
ING-C-02	DISEÑO DE MONÓMEROS PREFUNCIONALIZADOS BASADOS EN COMPUESTOS CON GRUPOS AMINA Y PIRIDINA PARA SU APLICACIÓN EN LA SÍNTESIS DE POLÍMEROS INTELIGENTES	60
	Aguero Lissette, Guerrero Ramírez Luis Guillermo, Nuño-Donlucas Sergio Manuel, Katime Issa.	
ING-C-03	POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO EN SISTEMAS COMPLEJOS, CTAB/BMSP/H2O	60
	Escobar Daniel, Escalante José Inés, Mendizábal Mijares Eduardo.	
ING-C-04	POLIMERIZACION EN EMULSION DE ESTIRENO EN PRESENCIA DE ESTIREN SULFONATO DE SODIO: EFECTO EN LA CINÉTICA Y POLIDISPERSIDAD DE TAMAÑO	61
	Farías-Cepeda Lorena, Herrera-Ordóñez Jorge, Saldívar-Guerra Enrique.	
ING-C-05	ESTUDIO COMPARATIVO DE LA VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA POLIMERIZACIÓN DEL 1,3-BUTADIENO VÍA EMULSIÓN Y MICROEMULSIÓN	61
	Robles-Vásquez Oscar, Moscoso-Sánchez Francisco J., Arellano Martín, González-Álvarez Alejandro, Ortega-Gudiño Pedro.	

Mezclas y Materiales Compuestos

MMC-C-01	<p>INFLUENCIA DE LA PRESIÓN DE RETENCIÓN Y TEMPERATURA DEL MOLDE EN LA MORFOLOGÍA Y LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE ESPUMAS ESTRUCTURALES DE PEAD VÍA INYECCIÓN</p> <p>Estrada-Núñez Diego Bernardo, Rodrigue Denis, González-Núñez Rubén, Arellano Martín, Michel Enrique.</p>	62
MMC-C-02	<p>PREPARACIÓN POR ELECTROHILADO Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS FIBROSAS POLIMÉRICAS</p> <p>Nájera-Luna Alma Leticia, Castillo-Ortega María Mónica, Rodriguez Felix Francisco, Romero Garcia Jorge, Herrera Franco Pedro Jesús.</p>	62
MMC-C-03	<p>PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS COMPUESTAS ELECTROCONDUCTORAS DE ACETATO DE CELULOSA-POLIANILINA PARA APLICACIÓN EN INTERCAMBIO IÓNICO</p> <p>Santos-Sauceda Irela, Castillo-Ortega María Mónica, Encinas Jose Carmelo, Rodríguez Félix Dora Evelia, Valenzuela Garcia Jesus Leobardo.</p>	63
MMC-C-04	<p>COMPORTAMIENTO ELÉCTRICO DE UN MATERIAL COMPUESTO DE POLIANILINA SOMETIDO A DEFORMACIÓN TENSIL</p> <p>del Castillo Castro Teresa, Herrera Franco Pedro Jesús, Castillo-Ortega María Mónica.</p>	64
MMC-C-05	<p>EVALUACIÓN PRELIMINAR DEL USO DE LÁMINAS ONDULADAS OBTENIDAS CON RESIDUOS DE MADERA Y PLÁSTICOS RECICLADOS COMO DISPOSITIVOS DE SOMBRA</p> <p>Mejía-Gamiño Rodolfo, Cupul-Manzano Carlos Vidal, Rivero-Ayala Miguel Ángel, Guillén-Mallete Javier, Cruz-Estrada Ricardo Herbé, Pérez-Sánchez Maria Milagrosa, García-Gómez Carmen.</p>	64
MMC-C-06	<p>PREPARACION DE NANOCOMPUESTOS DE HULE NATURAL/ORGANOARCILLA VIA LATEX Y MEDIANTE MEZCLADO EN FUNDIDO</p> <p>Valera-Zaragoza Mario, Rivas-Vázquez Laura Patricia, Suárez-Orduña Roberto, Ramírez-Vargas Eduardo, Medellín-Rodriguez Francisco Javier.</p>	65
MMC-C-07	<p>CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITOS DE POLIANILINA-MONTMORILLONITA ELABORADOS CON DIFERENTES ARCILLAS DE USO INDUSTRIAL.</p> <p>Mendoza-Villafaña Juan José, Rangel-Porras Gustavo, Pfeiffer-Perea Heriberto, Lima-Muñoz Enrique, Terrazas-Rodríguez José Eduardo, Gutierrez-Granados Silvia.</p>	65

MMC-C-08	INTERACCIÓN DE AMINOÁCIDOS Y POLIPÉPTIDOS EN ARCILLAS CONTENIDAS EN UN MEDIO COLOIDAL.	66
	Rangel-Rivera Pedro, Rangel-Porras Gustavo, González-Muñoz Pilar, Pfeiffer-Perea Heriberto, Lima-Muñoz Enrique.	
MMC-C-09	DETERMINACIÓN DE LA ABRASIÓN EN MATERIALES AHULADOS FORMULADOS CON COMPOSITOS PLASTICO-MADERA	66
	Cerpa Gallegos Martha Alejandra, Diaz Torres Francisco, Lara Valencia Vicente Arturo, Diaz Hernandez Manuel, Garcia Enriquez Salvador.	
MMC-C-10	MATERIALES COMPUESTOS A PARTIR DE PLUMA DE POLLO Y POLIOLEFINAS RECICLADAS	67
	Jiménez Cervantes Amieva Edgar, Rivera Armenta José Luis, Velasco Santos Carlos, Martínez Hernández Ana Laura, Cepeda Morales Ana Beatriz.	

Nanotecnología

NAN-C-01	ELABORACION DE NANOPARTICULAS DE PLATA EN ACIDO POLILACTICO – POLIETILENGLICOL PARA LA OBTENCION DE UN COMPOSITO BIOCIDA	67
	Constantino López Liliana Cristina, de Alva Salazar Hugo Eduardo, Martínez Hernández Ana Laura, Díaz Zavala Nancy Patricia, Rivera Armenta José Luis.	
NAN-C-02	MEMBRANAS DE POLIURETANO MODIFICADAS CON NANOTUBOS DE CARBONO ACTIVADOS PARA LA REMOCION DE Pb+2 EN SOLUCIONES ACUOSAS.	68
	Pérez Ramirez Eduardo Enrique, de Alva Salazar Hugo Eduardo, Velasco Santos Carlos, Rivera Armenta José Luis, Morales Cepeda Ana Beatriz.	
NAN-C-03	INCORPORACIÓN “IN SITU” DE NANOPARTÍCULAS ORGÁNICAS E INORGÁNICAS EN POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO BASADO EN POLIBUTADIENO ALTO CIS MEDIANTE EXTRUSIÓN REACTIVA	68
	Díaz de León Ramón, Gonzales Vega Refugio, Acuna Vazquez Pablo, Rodríguez Jesus, Melo Leticia.	
NAN-C-04	ESTUDIO TERMO-MECÁNICO DE NANOCOMPUESTOS DE POLI(ETILENO-CO-ÁCIDO ACRÍLICO) Y NANOTUBOS DE CARBONO	69
	Antolín Cerón Víctor Hugo, Gómez Salazar Sergio, Soto Víctor, Nuño-Donlucas Sergio Manuel.	
NAN-C-05	ESTUDIO TÉRMICO DE NANOCOMPUESTOS PREPARADOS CON UNA MATRIZ DE POLI(ACRILATO DE BUTILO-CO-ÁCIDO ACRÍLICO) Y NANOTUBOS DE CARBONO	69
	García Núñez José Julio, Nuño-Donlucas Sergio Manuel.	

NAN-C-06	APARATO PARA LA PRODUCCIÓN DE NANOFIBRAS: ANDAMIAJE DE TEJIDO DURO DENTAL	70
	Caldu Tania, Montiel Raul, Maciel Alfredo.	

Reciclado y Propiedades

REC-C-01	CEMENTOS ALIGERADOS USANDO POLIESTIRENO RECICLADO	70
	Carrillo Baeza J. Gonzalo, Lugo Alvarado Farit B., Canché Escamilla Gonzalo, Martín Barrera César, Cruz-Estrada Ricardo Herbé.	
REC-C-02	COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE COMPOSITE DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD Y FIBRAS DE AGAVE CON AGENTE DE ACOPLAMIENTO	71
	Rentería Maite, Iñiguez Alejandro, Becerra Bruno, Jimenez Amezcua Rosa Maria, González-Núñez Rubén.	
REC-C-03	SÍNTESIS DE PU A PARTIR DEL BHET DE LA DEPOLIMERIZACIÓN VÍA GLICÓLISIS DEL PET POST-CONSUMO	71
	Herrera Reséndiz Juan Roberto, Estrada Monje Anayansi, López Ramírez Sagrario.	
REC-C-04	COMPOSITES ESPUMADOS PRODUCIDOS A PARTIR DE MATERIALES DE DESECHO COMO SOPORTE DE BIOMASA PARA APLICACIONES AMBIENTALES	72
	Robledo-Ortíz Jorge R., Ramírez-Arreola Daniel E., Gómez Hermosillo César, González-Reynoso Orfil, González-Núñez Rubén, Ramos Quirarte Juan.	
REC-C-05	PERFILES A BASE DE POLIPROPILENO RECICLADO, ARCILLA QUIMICAMENTE MODIFICADA CON L-LISINA Y FIBRA DE VIDRIO.	72
	Sánchez-Vázquez Sandra Aline, Sánchez-Solís Antonio, Manero Brito Octavio.	

Reología y Procesamiento

REO-C-01	SIMPLIFICACIÓN EN LA ELABORACIÓN DE LAMINADOS FIBROREFORZADOS POR EL MÉTODO DE INFUSIÓN	73
	Carrillo Baeza J. Gonzalo, Xool Chuil Anhuar J., Couoh Solís Fernando, May Pat Alejandro, Avilés Cetina Francis.	
REO-C-02	DISPOSITIVO DE LIBERACIÓN SIMULTANEA DE DOS ESFERAS: ESTUDIO DEL DESCENSO EN UN FLUIDO VISCOELÁSTICO	73
	Garduño Isaias, Montiel Raul, Manero Brito Octavio, Chavez Enrique.	

REO-C-03	CARACTERIZACION REOLOGICA DE MUESTRAS ALMIDON DE PLATANO MACHO (NATIVO Y MODIFICADO POR ACETILACIÓN)	74
	Rondan-Gomez Viridiana, Camacho-Salcedo Lourdes, García-Hernandez Edgar, Perez-Orozco Juan Pablo, Rendon-Villalobos J. Rodolfo.	
REO-C-04	REOLOGIA LINEAL Y NO LINEAL DE MATERIALES COMPUESTOS DE (POLIPROPILENO/PPMA) Y CELULOSA DE AGAVE	75
	Fernandez Escamilla Victor Vladimir A., Sanjuan Joel, Canché Escamilla Gonzalo, Moscoso-Sánchez Francisco J., Alaniz Yurivia, Arrañaga Cesar.	
REO-C-05	ESTUDIO DEL PROCESO DE INYECCIÓN Y TERMOFORMABILIDAD DE POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO BASADO EN POLIBUTADIENO ALTO CIS	75
	Díaz de León Ramón, Acuna Vazquez Pablo, Díaz Elizondo Jose, Zendejo Francisco, Palacios Mario.	
REO-C-06	ESTUDIO REOLOGICO DE POLIOLEFINAS UTILIZADAS EN PROCESO DE EXTRUSION SOPLADO	76
	Martinez Ramírez Paola, Rivera Armenta José Luis, Longoria Lugo Luis, Gutierrez-Villarreal Mario, Mendoza-Martínez Ana María.	
REO-C-07	ESTUDIO DE LA INDUCCIÓN DE FASE EN POLIPROPILENO ISOTÁCTICO EN UN EXTRUSOR MONOHUSILLO	76
	Navarro Pardo Fabiola, Morales Cepeda Ana Beatriz, Lozano Ramirez Tomas, de Alva Salazar Hugo Eduardo.	
REO-C-08	STUDY OF THE RHEOLOGICAL BEHAVIOR OBSERVED ON ASPHALTS-POLYMER BLENDS: EFFECT OF THE HYDROGENATION OF SBS	77
	Medina Torres Luis, Herrera-Nájera Rafael, García-Guzman Gustavo, Xicohtencalt-Serrano Hugo, Calderas García Fausto.	
REO-C-09	ANÁLISIS FOTOELÁSTICO DE ESFUERZOS INDUCIDOS EN UNA GRIETA PUENTEADA CON UNA FIBRA. GEOMETRÍA CRACK-BRIDGING	77
	Vázquez-Rodriguez José Manuel, Díaz-Flores Laura L., Herrera Franco Pedro Jesús, González-Chi P. Ivan.	
REO-C-10	EFFECTS OF RANDOM LONGITUDINAL VIBRATIONS ON THE POISUILLE FLOW OF A COMPLEX LIQUID	78
	Herrera E. Emilio, Calderas García Fausto, Medina Torres Luis, Sánchez Olivares Guadalupe, Sánchez-Solís Antonio.	

Síntesis y Química de Polímeros

SQP-C-01	<p>SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLIAMIDAS SULFONADAS BFA/DABS/ISO Y HFA/DABS/ISO</p> <p>Pérez Padilla Yamile, Aguilar-Vega Manuel de Jesus, Loría Bastarrachea María Isabel.</p>	78
SQP-C-02	<p>INITIAL STAGE IN THE 4-OXO-TEMPO-MEDIATED THERMAL COPOLYMERIZATION OF STYRENE/MALEIC ANHYDRIDE: KINETICS AND SIMULATIONS</p> <p>Mota Morales Josué David, Quintero Ortega Iraís Amaranta, Saldívar-Guerra Enrique, Luna Bárcenas J. Gabriel, Percino Zacarias M. Judith, Chapela Castañares Victor Manuel.</p>	79
SQP-C-03	<p>SÍNTESIS DE HIDROGELES DE ACRILAMIDA Y DIMETILACRILAMIDA Y DETERMINACIÓN DE SU CAPACIDAD DE ABSORBER NA CL</p> <p>Cortes Ortega Jorge Alberto.</p>	79
SQP-C-04	<p>SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS INICIADORES ATRP Y AGENTES RAFT</p> <p>Soriano-Moro J. Guillermo, Percino Zacarias M. Judith, Chapela Castañares Victor Manuel, Cerón Margarita.</p>	80
SQP-C-05	<p>HIDROGELES DE POLI(VINIL ALCOHOL) ENTRECRUZADOS CON POLI(ETILÉN GLICOL): ESTUDIOS DE HINCHAMIENTO Y LIBERACIÓN DE FÁRMACOS</p> <p>Gadea-Pacheco José Luis, Nuño-Donlucas Sergio Manuel, Katime Issa, Cesteros Luis Carlos.</p>	80
SQP-C-06	<p>NANOPARTÍCULAS DE REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS DE POLI(ACRILAMIDA)/POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) PREPARADAS VIA MICROEMULSIÓN INVERSA</p> <p>Torres Rendón José Guillermo, Sánchez Díaz Juan Carlos, Ortega-Gudiño Pedro, Puig Jorge E..</p>	81
SQP-C-07	<p>HOMOPOLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO Y METACRILATO DE METILO EN MASA, CONTROLADA POR AGENTE RAFT</p> <p>Ortega Rodríguez Luis Eulalio, García Morán Pedro Raymundo, Jaramillo Soto Gabriel, Vivaldo Lima Eduardo, Tenorio López José Alfredo.</p>	81
SQP-C-08	<p>SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE POLIMETACRILATOS DE ALQUILO CON DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS ANGOSTA Y ALTA SINDIOTACTICIDAD</p> <p>Pérez García María Guadalupe, Puig Jorge E., Arellano Martín, Mendizábal Mijares Eduardo, Aguilar Martínez Jacobo.</p>	82

SQP-C-09	MODIFICACIÓN MORFOLÓGICA EN LA SÍNTESIS POR LOTES DE HIPS MEDIANTE LA INCORPORACIÓN DE POLIÓXIDO DE FENILENO	82
	Díaz de León Ramón, Cadenas Pliego Gregorio, Acuna Vazquez Pablo, Díaz Elizondo Jose, Espinosa Méndez Alejandro.	
SQP-C-10	SÍNTESIS IN SITU DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EN MICROGELES TERMOSENSIBLES. UN ESTUDIO PRELIMINAR.	83
	Lara-Ceniceros Tania E., Licea-Jiménez Liliana.	
SQP-C-11	SÍNTESIS DE HIDROGELES DE ÁCIDO ACRÍLICO-ACRILAMIDA-AMPS COMO CAPTADORES DE METALES PESADOS EN SOLUCIÓN.	84
	Orozco Guareño Eulogio, Hernández Olmos Saira Lizeth, Gómez Salazar Sergio, Mendizábal Mijares Eduardo.	
SQP-C-12	CORRELACION ENTRE LA DISTRIBUCION DE LA COMPOSICION DE LAS CADENAS FORMADAS EN COPOLIMERIZACIONES EN EMULSION SEMBRADAS SEMICONTINUAS Y EL COMPORTAMIENTO MECANODINAMICO DEL POLIMERO FORMADO	85
	González-Ortiz Luis Javier, Aranda García Francisco José, Nuñez-Pérez Francisco Augusto, Sánchez-Peña María Judith, Jasso Gastinel Carlos Federico.	
SQP-C-13	DESARROLLO DE ADHESIVOS SENSIBLES A LA PRESIÓN BASE AGUA AUTORRETICULABLES	85
	Carreón Moncada Iyali, Reyes Vielma Beatriz Elvira, Torres Rincón Silvia, Treviño Martínez María Esther.	
SQP-C-14	SÍNTESIS DE IONÓMEROS DE POLI(ACRILATO DE BUTILO-CO-ACRILATO DE POTASIO) Y POLI(ACRILATO DE BUTILO-CO-ACRILATO DE PLATA)	86
	Acevedo Parra Héctor Rubén, Nuño-Donlucas Sergio Manuel, Puig Jorge E..	
SQP-C-15	ADHESIVOS PARA MADERA AUTORRETICULABLES A TEMPERATURA AMBIENTE	86
	García Pérez Ana Laura, Reyes Vielma Beatriz Elvira, Saade Caballero Hened, Treviño Martínez María Esther.	
SQP-C-16	ELABORACIÓN DE NANO-PARTÍCULAS DE PLA VÍA EMULSIÓN-EVAPORACIÓN: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE PVA E INFLUENCIA DE LA MEZCLA PVA-SDS DURANTE ALMACENAMIENTO	87
	Vargas Reyes Edna Lucia, Ramirez Contreras Jorge Carlos, Saldívar-Guerra Enrique.	
SQP-C-17	MESOPARTÍCULAS DE POLIPIRROL SINTETIZADO Y DOPADO CON YODO POR PLASMAS DE BAJO VACÍO	87
	Cruz Guillermo J., Gómez Lidia Ma., López Giovanni, Morales-Corona Juan, Olayo Roberto.	

SQP-C-18	EFFECTOS DE IRRADIACIÓN GAMA EN POLÍMEROS SINTETIZADOS POR PLASMA	88
	Olayo Ma. Guadalupe, Gómez Lidia Ma., Morales Ma. del Pilar, Ordoñez Eduardo, Morales-Corona Juan, Olayo Roberto.	
SQP-C-19	CURING KINETICS OF 2,6-DIMETHYL PHENOL-DIPENTENE EPOXY AND 4, 4'-OXYDIANILINE BY DSC	88
	Patiño-Posadas Jesus, Cervantes-Uc José Manuel, Vázquez-Torres Humberto, Avila-Ortega Alejandro.	
SQP-C-20	SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS BIODEGRADABLES CON ESTRUCTURA ESTRELLA	89
	Meza Dávalos Karla Elizabeth, Mendizábal Mijares Eduardo, Nuño-Donlucas Sergio Manuel.	
SQP-C-21	SÍNTESIS DE POLIOL-POLIÉSTER A PARTIR DE FUENTES RENOVABLES PARA LA PRODUCCIÓN DE ESPUMA FLEXIBLE DE POLIURETANO	89
	Estrada Monje Anayansi, Herrera Reséndiz Juan Roberto, Villalobos González Luis Fco., Sánchez Aguilar Jons.	
SQP-C-22	ATRP INVERSA DE ESTIRENO CON EL NUEVO COMPLEJO CP*RUCL2P[4-C6H4-(CH2)2(CF2)5CF3]2PH.	90
	Rosales Velázquez Claudia Patricia, Villanueva Rendón Alma Delia, Maldonado Textle Hortensia, Torres Lubián José Román, Saldívar-Guerra Enrique.	
SQP-C-23	EFFECTO DEL TIPO DE TENSOACTIVO EN LA POLIMERIZACIÓN MICELAR DE METACRILATO DE METILO ALIMENTADO POR DIFUSIÓN DE MONÓMERO.	90
	Flores Mejia Jorge, Gutiérrez López Juan Antonio, Corona Rivera Miguel Angel, Moscoso-Sánchez Francisco J., Mendizábal Mijares Eduardo, Jimenez Amezcua Rosa Maria, Rentería Maite.	

Temas Especializados

TEM-C-01	THERMAL ASSESSMENTS OF ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF RADIOCHROMIC FILMS	91
	Gómez-Galván Flor, Mercado-Uribe Hilda.	
TEM-C-02	CÁLCULO DE FACTORES DE ESTRUCTURA EN SOLUCIONES POLIMÉRICAS TIPO FENE-LENNARD-JONES MEDIANTE DINÁMICA MOLECULAR	91
	Castrejón González Edgar Omar, Alvarado Juan Francisco Javier, Castillo Tejas Jorge, Manero Brito Octavio.	

TEM-C-03	EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE A GASES DE COPOLIETERAMIDAS	92
	Santiago-García Jose Luis, Aguilar-Vega Manuel de Jesus.	
TEM-C-04	MODIFICACIÓN SUPERFICIAL CON PLASMA DE HEXAMETILDISILOXANO DE DOS TIPOS BARRAS DE AGITACIÓN MAGNÉTICA Y SU APLICACIÓN EN LA TÉCNICA SBSE	92
	Avila-Ortega Alejandro, Muños-Rodriguez David, Olayo Roberto, Morales-Corona Juan, Lopez-Barrera Jose Antonio, Escamilla-Coral Martin, Baeza-Marrufo Rafael, Acereto-Escoffié Pablo.	
TEM-C-05	MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE PIEDRA POR MEDIO DE LA POLIMERIZACIÓN POR PLASMA	93
	Bustos-Cortez Maria Luisa, Lopez-Barrera Jose Antonio, Morales-Corona Juan, Olayo Roberto, Avila-Ortega Alejandro.	
TEM-C-06	ABSORCIÓN DE AGUA EN PIEDRA DE CANTERA NATURAL Y MODIFICADA SUPERFICIALMENTE CON PLASMA DE HEXAMETILDISILOXANO.	93
	Lopez-Barrera Jose Antonio, Avila-Ortega Alejandro, Morales-Corona Juan, Olayo Roberto.	
TEM-C-07	REMOCION DE CROMO (VI) EN UNA COLUMNA EMPACADA CON COMPOSITES RECUBIERTOS DE QUITOSANA	94
	Pérez Fonseca Aida Alejandra, González-Núñez Rubén, Gómez Hermosillo César.	
TEM-C-08	ABSORCIÓN DE AGUA EN PIEDRA DE CANTERA NATURAL Y MODIFICADA SUPERFICIALMENTE CON PLASMA DE HEXAMETILDISILOXANO	94
	Lopez-Barrera Jose Antonio, Avila-Ortega Alejandro, Olayo Roberto, Morales-Corona Juan.	
TEM-C-09	OBTENCIÓN DE RELACIONES CUANTITATIVAS ESTRUCTURA PROPIEDAD EN CRISTALES LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS.	95
	Villanueva Manuel, Robles Juvencio, Martinez Antonio, Villaseñor Tayde Osvaldo, Hernandez María Reyna.	
	Índice de Autores	96
	Índice Alfabético de Títulos	108

APLN-O-01

FUNCTIONALLY GRADED MATERIALS: A NEW CLASS OF MATERIALS?

Rodrigue Denis¹,

¹Universite Laval- denis.rodrique@gch.ulaval.ca;

Functionally Graded Materials (FGM), also called Density Graded Material (DGM), are seen as a new class of composite materials where the concentration of each constituent is continuously changing as a function of position. The general objective is to have smooth composition transitions inside a material to eliminate discontinuities in physical, thermal and mechanical properties. In this presentation, different applications of FGM will be presented and a focus will be made on thermoplastic composites based on natural fibres and structural polymer foams.

APLN-O-02

APPLICATIONS AND BIOCOMPATIBILITY OF N-DOPED CARBON NANOTUBES AND GRAPHITIC NANORIBBONS

Terrones Mauricio¹,

¹*Ipicyt- mterrones@titan.ipicyt.edu.mx;*

By doping carbon nanotubes it is possible to alter significantly the electronic, mechanical and chemical properties of the tubes. The field emission properties of doped tubes, their use as gas sensors or protein immobilizers will also be discussed. It will be also demonstrated that metal and oxide (e.g. Ag, Au, ZnO, MgO, etc.) could be efficiently anchored on the surface of N-doped nanotubes. Possible mechanisms will be discussed. We will present the first results related to the fabrication of CNx nanotube-polystyrene (PS) composites, which were produced by a novel polymerization technique using a “grafting from” route using Nitroxide Mediated Radical Polymerization (NMRP) and atomic transfer radical polymerization (ATRP).

The bio-applications of CNx nanotubes will also be discussed in detail. In particular, comparative toxicological studies of CNx MWNTs and pure carbon multi-walled nanotubes (MWNTs) on mice reveal that CNx tubes appear to be far less harmful. We also carried out a detailed cell viability study with amoeba and different types of nanotubes: pure carbon MWNTs and N-doped MWNTs. We found that when the cells were incubated with CNx MWNTs, they survived and even proliferated at all doses tested. In contrast, most of the amebas' population died after 8 hs of incubation with undoped MWCNTs. Therefore, we believe that CNx nanotubes are more biocompatible when compared to undoped nanotubes (either single- or multi-walled).

Finally, we will describe the use of chemical vapor deposition (CVD) for the bulk production (grams per day) of long, thin and highly crystalline graphene ribbons (<20-30 m in length) exhibiting widths of 20-300 nm, and small thicknesses (2-40 layers). These layers usually exhibit ABAB... stacking as in graphite. We also carried out transport measurements on individual nanoribbons inside the HRTEM and performed Joule heating experiments that resulted in the generation of highly crystalline graphite nanoribbons. It is clear that the ribbons and their exfoliated forms (containing several exposed edges) could be used as polymer composite fillers, gas storage devices, electronic wires, sensors, catalytic substrates, nanocircuits, etc. By using this new material, it is now possible to unveil new applications and novel physico-chemical properties associated with layered sp² hybridized carbon.

References

1. Terrones, M. *Ann. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 419.
2. Jiang, K.Y., Schadler, L.S., Siegel, R.W., Zhang, X.J., Zhang, H.F., Terrones, M. *Journal of Materials Chemistry* 14 (2004) 37-39.
3. Jiang, K.Y., Eitan, A., Schadler, L.S., Ajayan, P.M., Siegel, R.W., Grobert, N., Mayne, M., Reyes-Reyes, M., Terrones, H., Terrones, M. *Nano Letters* 3 (2003) 275-277.
4. Zamudio, A., Elías, A.L., Rodríguez-Manzo, J.A., López-Urías, F., Rodríguez-Gattorno, G., Lupo, F., Rühle, M., Smith, D.J., Terrones, H., Díaz, D., Terrones, M. *Small* (2006), 2, 346-350.
5. Dehonor, M., Masenelli-Varlot, K., González-Montiel, A., Gauthier, C., Cavaillé, J.Y., Terrones, H., Terrones, M. *Chem. Commun.* (2005) 5349.
6. Fragneaud, B., Masenelli-Varlot, K., González-Montiel A., Terrones, M., Cavaillé, J.-Y. *Chemical Physics Letters* 419 (2006) 567-573.
7. Campos-Delgado, J., Romo-Herrera, J.M., Jia, X., Cullen, D.A., Muramatsu, H., Kim, Y.A., Hayashi, T., Ren, Z.F., Smith, D.J., Okuno, Y., Ohba, T., Kanoh, H., Kaneko, K., Endo, M., Terrones, H., Dresselhaus, M.S., Terrones, M. *Nano Letters* 8 (2008) 2773-2778.
8. Terrones, M. (2009). *Nature* 458 (2009), 845-846.
9. Jia, X., Hofmann, M., Meunier, V., Sumpter, B.G., Campos-Delgado, J., Romo-Herrera, J.M., Kong, J., Terrones, M., Dresselhaus, M.S. *Science* 323 (2009), 1701-1705

APLN-O-03

POLÍMEROS Y LA MEDICINA REGENERATIVA

Olayo Roberto¹,

¹Universidad Autonoma Metropolitana- oagr@xanum.uam.mx;

Cuando se habla de Medicina Regenerativa se esta agrupando un conjunto de técnicas terapéuticas o ramas de investigación , que han tenido importantes avances en los últimos años. El objetivo fundamental es “ayudar al cuerpo a curarse a si mismo“. Para ayudar al cuerpo en esta función nos concentramos en tres funciones: Remplazar, Reparar y Regenerar. La conferencia presenta la participación de los polímeros en estas funciones ilustrando algunas con el trabajo del autor con diferentes grupos interdisciplinarios que permiten ver a los polímeros como un elemento de gran importancia en la medicina regenerativa.

APLN-O-04

CHAIN ARCHITECTURE-POLYMER RHEOLOGY RELATIONSHIPS

García-Franco César A.¹,

¹Exxonmobil Chemical- cesar.a.garcia-franco@exxonmobil.com;

A series of carefully synthesized ethylene/butene copolymers (0.2-0.85 mole fraction butene) were synthesized using metallocene catalysts to probe the relationship between the chemical architecture of polyolefins and their rheology. The dependence of G'_{∞} , the plateau modulus, on M_w , the molecular weight per backbone bond, which we have seen previously for polyolefins is obeyed by these copolymers. Moreover, the modulus at the frequency at which $G' = G''$ also scales with copolymer composition. We also show that the van Gurp-Palmen plots (G^* vs ω) for these copolymers show a universal behavior, which could allow for the characterization of copolymer composition by rheology. I demonstrate that combining small-amplitude oscillatory shear data with stress relaxation experiments the theory of linear viscoelasticity allows us to determine low frequency behavior much more rapidly. The zero shear viscosity of these ethylene copolymers also shows a regular dependence on the copolymer composition, and we propose a new scaling relationship for zero shear viscosity in terms of M_w . I show that this applies to a wide range of polyolefins and show similar relations for the equilibration time, and monomeric friction factor.

BIO-O-01

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE QUITOSANA Y QUITOSANA ENTRECruzADA PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS

López-Dellamary Toral Fernando Antonio¹, Tenorio Sandoval Ana Rosa¹, Hernandez Elena¹,

¹Universidad de Guadalajara- elena.hernandez@ymail.com;

Por sus propiedades, la quitosana se ha convertido en un excelente candidato a ser utilizado en aplicaciones biomédicas y de ingeniería de tejidos. Sin embargo es necesario modificar y controlar las características físicas de la quitosana para evaluar su desempeño como matriz de crecimiento celular y como vendaje para el tratamiento de lesiones cutáneas. Entrecruzar quitosana con distintas sustancias para obtener membranas produce diferencias significativas en las propiedades mecánicas de las membranas, permite incrementar su resistencia a la tensión y su elasticidad así como modificar su capacidad de absorción de agua. Estos parámetros se encuentran asociados directamente al desempeño del material como prótesis de regeneración de tejidos.

En este trabajo se presentan resultados de caracterización espectroscópica, térmica y reométrica de membranas obtenidas a partir de quitosana y quitosana entrecruzada con diversos agentes entrecruzantes (ésteres modificados de polietilenglicol con distintos pesos moleculares, trietilenglicol y glutaraldehído). Se encontró que los entrecruzantes preparados a partir de polietilenglicoles de distintos pesos moleculares aumentaron significativamente el porcentaje de elongación de muestras sometidas a esfuerzos de tensión; por otra parte, la porosidad y la capacidad de absorción de agua disminuyeron. Se observó también que el módulo de las membranas entrecruzadas que mostraron una mayor elongación fue muy similar al módulo de las membranas a partir de quitosana sin entrecruzar, conservándose la rigidez intrínseca del material.

BIO-O-02

OBTENCIÓN DE NANOESPUMAS A PARTIR DE MEZCLAS DE ÁCIDO POLILÁCTICO CON POLIMETIL METACRILATO POLIMERIZADO IN SITU

Gutierrez-Villarreal Mario¹, Herrera-Castillo Mayra², Gómez Idalia²,

¹Centro de Investigación en Química Aplicada- mariogtz@ciqa.mx; ²Universidad Autónoma de Nuevo León- ;

En este estudio se ha investigado la preparación y caracterización de nanoespumas a partir de mezclas de Acido Poliláctico- Polimetilmetacrilato (PLA-PMMA) donde éste último ha sido polimerizado in situ en una solución de PLA a diferentes composiciones: 75/25, 50/50 y 25/75 . El agente espumante utilizado en las mezclas fue el CO₂ bajo un proceso batch utilizando una celda de alta presión bajo diferentes condiciones de presión y temperatura. Técnicas como SEM, DSC y DMA han sido utilizadas para caracterizar la morfología de la matriz celular , se determinó el tamaño y densidad de las celdas de cada una de las muestras, así como sus temperaturas vítreas y propiedades mecánicas. Se determinó la relación existente entre condiciones de proceso y tamaño de la celda. Estas mezclas presentan un gran potencial en el campo biomédico, como materiales de liberación controlada de medicamentos así como en la elaboración de prótesis para sustitución de huesos ya que son biocompatibles y manifiestan propiedades de bioabsorción en el cuerpo humano.

BIO-O-03

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS POLIURETANOS BIDEGRADABLES NO TÓXICOS CON SEGMENTO DURO CRISTALINO

Marcos-Fernandez Angel¹, Blanco Loarte Lucía¹, Lopez Valentin Juan¹,

¹Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ictp), Csic- amarcos@ictp.csic.es;

Actualmente hay un gran interés en el desarrollo de polímeros biodegradables para una variedad de aplicaciones biomédicas, como microandamios (scaffolds) temporales que faciliten la regeneración tisular o matrices para dosificación controlada. Entre los posibles candidatos están los poliuretanos (PU). La química de los PU segmentados puede explotarse para obtener materiales elastoméricos blandos o plásticos rígidos. Para su aplicación en medicina, los elementos que componen el PU deben escogerse cuidadosamente para que los productos de degradación no resulten tóxicos.

En la literatura se encuentran ejemplos de PU segmentados biodegradables en los que los grupos funcionales de los segmentos duros susceptibles de degradación hidrolítica y/o enzimática son los grupos uretano y/o urea formados durante la síntesis, grupos difícilmente degradables en condiciones fisiológicas.

En trabajos anteriores, hemos preparado PU biodegradables no-tóxicos a partir del diisocianato de lisina, que al tener una estructura asimétrica da lugar a segmentos duros amorfos. En este trabajo se han sintetizado y caracterizado tres diamidadioles para ser empleados como extendedores de cadena. Estos extendedores introducen grupos amida, más susceptibles a la degradación hidrolítica o enzimática que los grupos uretano o urea, tienen una estructura regular, y degradan a productos no o poco tóxicos.

A partir de estos extendedores se prepararon una serie de modelos de segmento duro por reacción con los diisocianatos alifáticos de lisina (LDI), de butanodiamina (BDI) y de hexanodiamina (HDI). Estos PU modelo han sido descritos por primera vez excepto dos de ellos, descritos previamente en la bibliografía. Estos modelos resultaron ser cristalinos, con unas temperaturas de fusión muy por encima de temperatura ambiente (>100°C). Esa cristalinidad es reversible y se recupera tras el enfriamiento del material en una proporción alta, excepto para los modelos derivados del LDI, el diisocianato asimétrico, para el cual la cristalinidad apenas se recupera. Se eligieron, el HDI como diisocianato, y la diamidadiol derivada de la HDA como extendedor, para la síntesis de PU segmentados, con PCL como polioliol (Mn 2000, 1250, 530) y dos porcentajes de segmento duro. Estos PU segmentados mostraron dos transiciones definidas y bien separadas correspondientes a dominios de segmentos duros y blandos, lo que implica que estos materiales presentan una morfología de fases separadas. El segmento duro resultó cristalino, como en los modelos. Las propiedades mecánicas resultaron ser buenas, lo que les hace aptos para su empleo como materiales para aplicaciones biomédicas.

BIO-O-04

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN POR FTIR, PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA Y SOLUBILIDAD DE PELICULAS DE QUITOSANO DE BAJO PESO MOLECULAR UTILIZANDO MEZCLAS BINARIAS DE ACIDOS ORGANICOS

Anguiano-Melo Susana¹, Arroyo-Bautista Moises Emmanuel¹, García-Hernandez Edgar¹, Salgado-Delgado Rene¹, Rangel-Vazquez Norma-Aurea²,

¹Instituto Tecnológico de Zacatepec- eddgarcia@hotmail.com; ²Instituto Tecnológico de Queretaro- ;

Se elaboraron películas de Quitosano de bajo peso molecular utilizando como solventes soluciones 0.5 M de ácidos acético, fórmico, propiónico y mezclas binarias de estos en una relación 1:1. Las películas fueron preparadas en una relación quitosano:ácido al 2% p/p con y sin glicerol por el método de casting.

La caracterización por espectroscopia de FTIR mostró las señales características del quitosano de bajo peso molecular en la película así como la interacción de sus grupos amino con los grupos carboxilos de los ácidos orgánicos. Dado que se ha reportado que las señales que aparecen en 1578cm⁻¹ se deben a la flexión del NH (amida II), mientras que una pequeña señal cercana a 1655 cm⁻¹ se relaciona con el estiramiento del grupo C=O (amida I) así como la señal característica en 1741 cm⁻¹ sugiere la presencia del grupo carbonilo del ácido carboxílico.

Las pruebas de permeabilidad al vapor de agua de las películas fueron realizadas de acuerdo al método gravimétrico estándar de la ASTM, E 96-80 (ASTM, 1989). La película que presentó una mayor permeabilidad fue la formulada con la mezcla acético-fórmico con plastificante seguida de la película formulada con la mezcla fórmico-propiónico con plastificante, mientras que la película menos permeable resultó ser la formulada con ácido fórmico.

Se realizaron las pruebas de porcentaje de solubilidad para cada una de las películas y se encontró que las películas formuladas con ácido acético, fórmico y la mezcla fórmico-propiónico presentaron un 100% de solubilidad en agua, seguidas de la formulada con ácido propiónico con 74% de solubilidad, acético-fórmico con plastificante con un 50% y el resto presentaron en promedio un 40% de solubilidad.

BIO-O-05

ESTUDIO DE IMPLANTE DE POLÍMERO SEMICONDUCTOR EN LESIÓN DE MÉDULA ESPINAL EN RATA MEDIANTE ANÁLISIS DE IMÁGENES

Morales Guadarrama Axayacatl¹, Olayo Roberto², Ríos Camilo³, Salgado Ceballos Hermelinda⁴, Morales-Corona Juan², Cruz Guillermo J.⁵, Olayo Ma. Guadalupe⁵, Alvarez Mejía Ana Laura⁵, Mondragón Lozano Rodrigo⁵, Diaz-Ruiz Araceli⁵,

¹Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa- axa_mx@yahoo.com; ²Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa- ; ³Instituto Nacional de Neurología y Neurocirugía- ; ⁴Instituto Mexicano del Seguro Social- ; ⁵- ;

Cuando existe una lesión de médula espinal (LME) la función de transmitir señales desde y hacia el cerebro se ve comprometida, ocasionando parálisis según el nivel de la lesión. En la actualidad no se cuenta con una estrategia terapéutica efectiva para reestablecer la función neurológica normal.

Diferentes polímeros derivados del pirrol sintetizados por plasma han sido implantados en ratas con lesión por sección completa de médula espinal (LPSCME), mostrando contribuir a la recuperación después de dicha lesión. La LPSCME puede ser estudiada usando técnicas radiológicas como: IRM o TAC, estas técnicas ofrecen una forma no invasiva de poder estudiar la evolución de la lesión en animales y los sujetos de experimentación no tienen que ser sacrificados para estudiar la evolución de diferentes tejidos a diversas etapas de la lesión.

En este trabajo, se analizan y estudian imágenes, tomadas a los especímenes con LPSCME con y sin implante de polímero, usando técnicas de procesamiento digital que permitan mejorar el contraste entre hueso, materia blanca, materia gris, polímero implantado y la formación de quistes, facilitando la ubicación del implante y poder determinar el grado de disgregación del mismo, permitiendo realizar comparación entre la cantidad de material perceptible a diferentes semanas post-lesión para el mismo sujeto experimental; así como reconstrucciones tridimensionales que aportan una mejor percepción del arreglo estructural del polímero, la ubicación del implante, la existencia de quistes, observar tejidos y la preservación de los mismos en la zona de lesión (como la discontinuidad de los cuerpos neuronales), el grado de destrucción de la citoarquitectura de la médula espinal y la extensión de la lesión.

BIO-O-06

**INFLUENCIA DEL CAMPO MAGNÉTICO SOBRE LA REGENERACIÓN
AXONAL DESPUÉS DEL IMPLANTE DE UN POLÍMERO
SEMICONDUCTOR EN UN MODELO DE LESIÓN COMPLETA DE
MÉDULA ESPINAL**

**Alvarez Mejía Ana Laura¹, Morales-Corona Juan¹, Olayo Roberto¹, Cruz Guillermo J.², Olayo Ma.
Guadalupe², Mondragón Lozano Rodrigo¹, Morales Guadarrama Axayacatl¹, Escalona Delgado Aldo¹, Ríos
Castañeda Camilo³, Díaz Ruiz Araceli³, Salgado Ceballos Hermelinda⁴,**

*¹Universidad Autónoma Metropolitana- jmor@xanum.uam.mx; ²Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares-
; ³Instituto Nacional de Neurología y Neurocirugía- ; ⁴Instituto Mexicano del Seguro Social- ;*

Cuando una persona sufre una lesión de médula espinal (ME) el cuerpo reacciona desatando una serie de mecanismo de protección que en realidad ocasionan más daño a la médula espinal. Hasta hoy día no hay una estrategia terapéutica que permita restablecer completamente la función de la ME. En un estudio previo se demostró que los implantes de polímeros semiconductores sintetizados por plasma promueven la protección del tejido nervioso (PTN) y la recuperación funcional (RF) en un modelo de lesión por sección completa de la médula espinal (LPSCME) en rata. El objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto de campos magnéticos de baja frecuencia (CMBF) sobre la regeneración axonal; ya que los campos magnéticos han mostrado promover la regeneración celular. Se trabajo con cuatro grupos de ratas con LPSCME, tres con implante que fueron implantadas con Polipirrol (PPy), Polipirrol/Iodo (PPy/I) o Polipirrol/Polietilenglicol (PPy/PEG) y uno sin implante. Todas ellas recibieron estimulación por campo magnético y por cada grupo hubo uno de control que no fue expuesto al campo. Las ratas fueron evaluadas usando la escala locomotora BBB una vez por semana durante dos meses. Al final del experimento se realizaron estudios morfológicos y morfométricos. Los resultados indican que los CMBF en combinación con implantes de PPy y PPy/PEG no presentan diferencias sobre la RF y la PTN en comparación a los animales que no recibieron estimulación magnética. Sin embargo los implantes de PPy/I más estimulación magnética tienen un efecto negativo sobre la RF y la PTN.

BIO-O-07

PRUEBAS IN VIVO Y IN VITRO DE PRODUCCIÓN DE TESTOSTERONA EN ANDAMIOS POLIMÉRICOS RECUBIERTOS CON UNA PELÍCULA DELGADA DE POLIPIRROL SINTETIZADA POR PLASMA

Morales-Corona Juan¹, Raya Rivera Atlántida Margarita², Olayo Roberto¹, Esquiliano Rendón Diego², Acevedo Olvera Leonardo²,

¹Universidad Autónoma Metropolitana- jmor@xanum.uam.mx; ²Hospital Infantil de México Federico Gómez- ;

Para realizar cultivos celulares tridimensionales que puedan ser de utilidad en la ingeniería de tejidos se utilizan andamios poliméricos biodegradables como es el caso de fibras de ácido poliglicólico, PGA, y ácido poliláctico, PLL. Para aumentar la biocompatibilidad de estos materiales se puede realizar el depósito vía plasma de una película delgada de polipirrol, PPy, y polipirrol con yodo, PPy/I. Los nuevos materiales, PGA-PPy, PGA-PPy/I, PLL-PPy y PLL-PPy/I, fueron sometidos a un co-cultivo de células de Leydig-Sertoli para probar su proliferación y funcionalidad in Vitro. Las células de Leydig fueron marcadas con el anticuerpo 3DH mientras que las células de Sertoli se marcaron con el anticuerpo -inhibina, para probar que las células del co-cultivo se mantenían funcionales y viables. Para probar su funcionalidad se midió la producción de testosterona en el medio de cultivo por medio del KIT TESTO ELISA (BIOSOURCE). Se muestra que la mayor producción de testosterona in Vitro es en la muestra de PGA-PLGA-PPy, esta muestra tiene producción de testosterona desde el día uno de cultivo hasta el día ochenta en el cual se finalizó el experimento. Para probar la producción de testosterona in Vivo se utilizaron conejos machos New Zealand, a estos conejos se les injertó un pedazo de las muestras preparadas previamente con el co-cultivo de las células de Leydig-Sertoli, se midió la producción de testosterona en la sangre.

BIO-O-08

PREPARATION OF MACROPOROUS AND MICROCHANNEL STRUCTURES OF CROSSLINKED CHITOSAN AND PVA-CHITOSAN BY DIRECTIONAL FREEZING FOR WATER DECONTAMINATION

García Carvajal Zaira Yunuen¹, García-Gaitán Beatriz², Zavala-Arce Rosa Elvira², Mauricio Sánchez Reina Araceli¹, Luna Bárcenas J. Gabriel³,

¹Cinvestav-Unidad Querétaro- zaira.yunuen@gmail.com; ²Instituto Tecnológico de Toluca- ; ³Cinvestav-Unidad Querétaro- ;

This research work describes the preparation of chitosan and chitosan-poly(vinyl)alcohol (PVA) crosslinked cryogels by the "ice segregation induced self-assembly" (ISISA) process. The cryogels crosslinked with glutaraldehyde exhibit a macroporous and microchannel structures.

The combination of such different species (chitosan, PVA and crosslinker) into a single macroporous structure provides a multifunctional material capable of water decontamination by pollutant removal from aqueous media (via adsorption onto chitosan). The resulting cryogels have been characterized by infrared (FTIR), X-Ray diffraction (XRD), and Differential Scanning Calorimetry (DSC). An organic compound often present in wastewater are colorants. These prepared cryogels by ISISA were tested as adsorbant material in a blue jeans solution. This colorant is very used in Mexican textile industry.

BIO-O-09

DIFERENCIACIÓN DE CÉLULAS NERVIOSAS SOBRE PELÍCULAS POLIMÉRICAS DE PIRROL POLIMERIZADO POR PLASMA

Pérez-Tejada Rojas Elizabeth¹, Godínez Fernández Rafael¹, Morales-Corona Juan¹, Olayo Ma. Guadalupe², Olayo Roberto¹, Cruz Guillermo J.²,

¹Universidad Autónoma Metropolitana- iqepr@hotmail.com; ²Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares- ;

La técnica de polimerización por plasma permite modificar la superficie de diferentes sustratos a través del depósito de una película delgada polimérica para que den soporte al crecimiento de células. La actividad química y biológica depende básicamente de las especies químicas reactivas producidas por plasma y de la naturaleza de la superficie a tratar. En este trabajo se utilizó la técnica plasma para modificar la superficie de cubreobjetos de vidrio para obtener películas de polímero de pirrol estables y no tóxicas para el cultivo de células de origen nervioso.

En un reactor de electrodos aislados, sobre el electrodo aterrizado se colocaron cubreobjetos de vidrio y se les depósito una película delgada de polipirrol a una radio frecuencia de 13.56 MHz y presión de 1×10^{-2} a 6×10^{-2} Torr. La descarga de plasma dentro del reactor fue de forma continua por un tiempo de reacción de 10 minutos, se vario la potencia de descarga y la separación entre los electrodos. Se estudiaron los cambios en la energía superficial del sustrato a través de la técnica de ángulo de contacto, así como los grupos funcionales presentes por medio de espectroscopía de infrarrojo. El cultivo celular se realizó sembrando células de origen nervioso PC12 y N1E115 sobre las superficies tratadas y en cajas de cultivo comerciales. Se monitoreó el comportamiento de los cultivos celulares a intervalos de 24 horas, en un microscopio invertido por contraste de fases Zeiss Axiuvert 25, observándose diferencias cualitativas en la adhesión, morfología, proliferación y diferenciación de las células que correlacionan con las condiciones de síntesis.

BIO-O-10

EVALUACIÓN ELECTROFISIOLÓGICA EN RATAS CON IMPLANTES POLIMÉRICOS EN LA MÉDULA ESPINAL

Mondragón Lozano Rodrigo¹, Díaz-Ruiz Araceli², Salgado Ceballos Hermelinda³, Olayo Roberto¹, Morales-Corona Juan¹, Cruz Cruz Guillermo⁴, Olayo Ma. Guadalupe⁴, Alvarez Mejía Ana Laura¹, Morales Guadarrama Axayacatl¹, Ríos Castañeda Camilo²,

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa/Departamento de Ingeniería Eléctrica- ruy.lozano@gmail.com; ²Instituto Nacional de Neurología y Neurocirugía/Departamento de Neuroquímica- ; ³Instituto Mexicano del Seguro Social/Unidad de Investigación Médica en Enfermedades Neurológicas, Hospital de Especialidades Centro Medico Nacional Siglo XXI- ; ⁴Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares/Departamento de Síntesis y Caracterización- ;

La lesión traumática de la médula espinal provoca la pérdida de la función motora, sensitiva y autónoma. Las estrategias terapéuticas utilizadas no son efectivas para restablecer la función neurológica perdida. Se ha demostrado que los implantes de polímero semiconductor después de una lesión por sección completa (LPSC) de la médula espinal, promueven la preservación del tejido nervioso y la recuperación funcional en ratas. Sin embargo, sólo se realizaron pruebas cualitativas para monitorear la evolución del estado de la médula espinal, sin observar el estado de la señal nerviosa. El monitoreo neurofisiológico proporciona un indicador cuantitativo del estado de la función nerviosa de la médula espinal. Los potenciales evocados somatosensoriales (PES) son una herramienta para evaluar esta función. Para este trabajo se realizó un ensayo con una muestra de 24 ratas que se sometieron a una cirugía de LPSC de la médula espinal y se evaluó el efecto de 3 implantes de polímeros sintetizados por plasma: Polipirrol (PPy), Polipirrol/Yodo (PPy/I) y Polipirrol/Poli(etilenglicol) (PPy/PEG). Se realizaron registros de PES, evaluaciones de recuperación funcional con la escala BBB, y de tejido preservado. Los resultados demostraron una mayor recuperación funcional y de la señal nerviosa, así como, una mayor cantidad de tejido preservado en los animales implantados con PPy y PPy/I al ser comparados con los animales que no recibieron implante.

BIO-O-11

CARACTERIZACION POR FTIR, CARÁCTER HIDROFÍLICO-HIDROFÓBICO Y ABSORCIÓN DE HUMEDAD DE FIBRAS LARGAS DE AGAVE MODIFICADAS POR TRATAMIENTOS QUÍMICOS DUALES

Leal-Castañeda Everth Jimena¹, Duarte-Lopez Irene¹, Cajero-Sotelo Delia¹, García-Hernandez Edgar¹, Salgado-Delgado Rene¹, Rangel-Vazquez Norma-Aurea²,

¹Instituto Tecnológico de Zacatepec- eddgarcia@hotmail.com; ²Instituto Tecnológico de Queretaro- ;

Se realizaron las siguientes modificaciones duales a fibras de agave azul cultivado en la zona sur del Estado de Morelos: a)tratamiento alcalino (NaOH, KOH, Ca(OH)₂)-acetilación; b)tratamiento alcalino (NaOH, KOH, Ca(OH)₂)-silanización; c)tratamiento con H₂O₂-acetilación; d)tratamiento con NaOCl-acetilación y e)tratamiento con NaOCl-tratamiento alcalino con NaOH.

Las fibras fueron caracterizadas por FTIR para confirmar los cambios químicos provocados en las fibras en cada etapa de los tratamientos duales efectuados.

Para llevar a cabo la prueba cualitativa de carácter hidrofílico-hidrofóbico se depositaron 0.5 g de fibra tratada en un vial que contenía 5mL de agua y 5 mL de Tolueno, se agitó el vial y se observó con qué fase eran más compatibles las fibras modificadas. Los resultados mostraron que las fibras que presentaron un cambio significativo de carácter hidrofílico a hidrofóbico fueron los tratamientos NaOCl-NaOH, así como todas aquellas que recibieron como segundo tratamiento la modificación por acetilación y silanización.

Para las pruebas de absorción de humedad las fibras fueron acondicionadas secándolas durante 6 horas en una estufa a 80°C durante 6 horas a peso constante. Después se mantuvieron expuestas a una atmosfera con humedad relativa de 80% durante 48 horas. Los resultados mostraron que los tratamientos que provocaron que las fibras absorbieran menor porcentaje de agua fueron aquellas que recibieron como segundo tratamiento la acetilación. Lo cual corroboró los resultados observados en la prueba de afinidad del sistema agua-tolueno.

BIO-O-12

SÍNTESIS DE UN BIOPOLÍMERO ENTRECruzADO A PARTIR DE QUITOSANO-XANTANA Y SU ESTUDIO PRELIMINAR COMO ADSORBENTE EN LA REMOCIÓN DE Cd (II)

Sánchez-Escamilla Cesar Iván¹, García-González Rafael¹, García-Gaitán Beatriz¹, Zavala-Arce Rosa Elvira¹, Barceló-Quintal Icela², Muro Urista Claudia Rosario¹,

¹Instituto Tecnológico de Toluca- bgarciag@ittoluca.edu.mx; ²Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco- ;

En este trabajo se presenta la metodología llevada a cabo para la síntesis y caracterización de un hidrogel entrecruzado con glutaraldehído, a partir de dos polisacáridos el quitosano (Q) y la xantana (X) y su posterior estudio preliminar como adsorbente en la remoción de Cd (II) en soluciones acuosas. El hidrogel entrecruzado se caracterizó mediante: la determinación de la fracción de agua, por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y por microscopia electrónica de barrido (SEM). Las pruebas de adsorción se realizaron con soluciones acuosas de Cd (II) mediante la técnica Batch y la determinación de la concentración final del ion metálico se realizó empleando la técnica de absorción atómica a la flama. Se presenta la cinética de adsorción a 25 oC, así como la evaluación para determinar el mejor pH para la adsorción del ion metálico en estudio.

BIO-O-13

SUPERFICIES BIOMIMÉTICAS EN IMPLANTES DENTALES: EFECTOS DEL AGENTE OSTEOINDUCTOR.

Lopez Aldrete Alejandro¹, Teran Figueroa Yolanda¹, Perez Elias¹, Hernandez Martinez Alba Elizabeth¹, Morales-Corona Juan², Enriquez Juana³,

¹Uaslp- aldrete@dec1.ifisica.uaslp.mx; ²Uam-I- ; ³Incmsz- ;

Los implantes dentales son biomateriales que se insertan por medio de una técnica quirúrgica en el tejido óseo de los maxilares, con el fin de servir de soporte para una prótesis dental. Aún cuando a nivel mundial y específicamente en nuestro país, el tratamiento con implantes dentales es bastante aceptado, existe un problema todavía no resuelto como es una vida media del implante de 10 años. Es precisamente esto último lo que lleva a los investigadores en el área de la implantología a encontrar materiales que sean capaces de mejorar la regeneración ósea alrededor del implante, de manera tal que se aumente la calidad funcional y de duración de éste. Es justo la osteointegración lo que se busca con los nuevos materiales y técnicas. El punto clave para el éxito real de un implante radica en transformarlo en un implante bioactivo, lo cual puede lograrse al cubrirlo con una sustancia biomimética tal como un factor de crecimiento (por ejemplo FA, RGD, Calcitonina, Calcitrol etc.) ó un agente farmacológico (Alendronato, Carbonato de Calcio, Hidroxiapatita, etc.). La modificación de superficies, tanto metálicas como poliméricas, puede lograrse mediante reacciones de injerto de compuestos químicos y, dependiendo del tipo de funcionalidad química resultante en la superficie, se pueden polimerizar a partir de dichos grupos funcionales, estructuras convenientes para hacer bioactivos a estos materiales. Se generan superficies de Titanio modificadas por polimerización por plasmas y polielectrolitos autoensamblados conjuntamente con adsorción de agentes osteoinductores evaluando su efectividad en el proceso de adhesión y proliferación de células osteoblásticas.

BIO-O-14

PREPARATION OF MICROPARTICLES OF ALOE VERA MUCILAGE - WATER SOLUBLE CHITOSAN BY SPRAY DRYING USING GENIPIN

Rangel-Rodríguez Adriana-Marisol¹, Balagurisami Nagamani², Rodríguez-González Francisco³, Velasco-Tellez Abraham⁴, Contreras-Esquivel Juan-Carlos²,

¹Coyotefoods Biopolymer and Biotechnology Srlmi- a.marisol.rr@gmail.com; ²Universidad Autónoma de Coahuila- ; ³Centro de Investigación en Química Aplicada- ; ⁴Nemak- ;

Depolymerized (30, 60 and 120 min) A. vera mucilage and water soluble chitosan were used to form microparticles by spray drying. Genipin was used as a natural cross-linker agent for the formation of microparticles. The micro-particles were characterized using thermo-gravimetric analysis, particle size distribution, Fourier transformations infrared spectroscopy and electron microscope. The micro-particles presented a contraction on surface characteristics and this character diminished using mucilage with a greater depolymerization time (120 min). Genipin provided better surface properties to the micro-particles.

FIS-O-01

PROPIEDADES TÉRMICAS Y CINÉTICA DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL PTMA

Cardoso Judith¹, López-Peña Hugo¹, González Ignacio¹, Frontana-Uribe Bernardo², Frontana-Vázquez Carlos³,

¹Uam-I- jcam@xanum.uam.mx; ²Centro de Investigación en Química Sustentable, - ; ³Centro de Investigación y Estudios Avanzados- ;

El estudio de los componentes de las baterías de litio ha atraído considerable atención en diversos grupos de investigación a nivel mundial, debido a la alta demanda de aparatos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos. En el desarrollo de nuevos materiales activos como cátodos para ser utilizado en estas baterías, ha sido estudiado recientemente el poli(4-metacrililoiloxi-tetrametilpiperidina-N-oxil) (PTMA). El uso de este polímero mezclado con un material conductor como carbón, ha mostrado una reversibilidad de hasta 400 ciclos, sin pérdida aparente en su eficiencia. En este trabajo presentamos el estudio térmico y el mecanismo de degradación del PTMA, sintetizado a través de una polimerización por transferencia de grupo a partir del 4-metacrililoiloxi-TEMPO. Se determinó por la técnica de DSC la Tg del PTMA, la cual fue de 155°C, corroborada por DMA. Su temperatura inicial de descomposición fue de 220°C, Se analizó el proceso de degradación térmica, mostrando tres etapas principales. Las energías de activación para cada etapa fue determinada utilizando el método de Doyle y Ozawa. Los valores fueron de 172, 134 y 217 kJ/mol para la primera, segunda y tercera etapa, respectivamente. Fueron calculados también los parámetros cinéticos correspondientes, mostrando una cinética de primer orden en cada etapa. Se analizó por FTIR los materiales residuales al finalizar cada etapa, lo que permitió justificar el mecanismo de degradación vía eliminación del anillo piperidínico, la descarboxilación del poli(anhídrido metacrílico) hasta la obtención del poli(metilacetileno) y su descomposición a temperaturas superiores a 470 °C.

FIS-O-02

SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS EN BLOQUES CONTENIENDO N-ISOPROPILACRILAMIDA Y ESTUDIO DE NANOESTRUCTURAS FORMADAS EN ESTADO SÓLIDO

Vega-Ríos Alejandro¹, Licea Claverie Ángel¹, Zizumbo-López Arturo¹, Alexander-Katz Roberto², Castillo-Ocampo Patricia²,

¹Centro de Graduados e Investigación, Instituto Tecnológico de Tijuana- aliceac@tectijuana.mx; ²Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa- ;

Los copolímeros en bloques lineales tipo A-B donde A y B son inmiscibles, originan una amplia gama de microestructuras en estado sólido y en solución, dependiendo de la composición y el peso molecular del copolímero. Las dimensiones de esas microestructuras son comparables al tamaño molecular de los copolímeros en bloques, típicamente entre 5 y 50 nm, estas dimensiones han dado lugar a que se les clasifique dentro de los materiales nano-estructurados. El proceso de separación en microfases se conoce también como auto-ensamblado de microfases y ha sido estudiado ampliamente desde el punto de vista teórico y práctico. En este trabajo se utilizó el método de polimerización viviente secuencial para preparar una serie de copolímeros en dibloques conteniendo un bloque sensible a la temperatura. La técnica de polimerización utilizada fue la polimerización radicalica controlada por transferencia de cadena reversible de adición-fragmentación (RAFT), utilizando como agente de transferencia de cadena el ditiobenzoato del ácido 4-cianopentanoico, el cual permitió controlar el tamaño de los bloques y el peso molecular total del copolímero. Los copolímeros en bloques que se sintetizaron fueron de poli(N-isopropilacrilamida-b-acrilato de n-hexilo) y de poli(N-isopropilacrilamida-b-metacrilato de metilo), los pesos moleculares obtenidos se encuentran en un intervalo de 20,000 g/mol a 90,000 g/mol y la proporción de los bloques varía lo que permite predecir la formación de cilindros y lamelas a nivel nanométrico. El estudio de las micro/nanoestructuras formadas por TEM y AFM muestra que el estado de equilibrio termodinámico no se alcanza fácilmente por lo que fue necesario emplear distintos métodos de envejecimiento térmico, asistido por fuerza centrífuga y por moldeo de inyección.

FIS-O-03

EFFECTO DE DIVERSOS PARÁMETROS Y TIPO DE SÍNTESIS EN EMULSION, SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE MATERIALES POLIMERICOS DE ACRILATO DE BUTILO/ESTIRENO

Núñez-Pérez Francisco Augusto¹, Aranda García Francisco José¹, González-Ortiz Luis Javier¹, Jasso Gastinel Carlos Federico¹,

¹Universidad de Guadalajara- carlos.jasso@cucei.udg.mx;

En este trabajo, se sintetizaron mediante un proceso semicontinuo en emulsión, copolímeros donde la composición química varía de un extremo a otro de manera gradual (copolímeros de composición variable (CCV)). Se analizó el efecto que tiene la modificación de ciertos parámetros de síntesis, tales como el diámetro de la partícula siembra, orden de adición de los monómeros, relación monómero/siembra y tiempo de alimentación, en el comportamiento mecánico (estático y dinámico) de los materiales obtenidos. Como referencia, fueron preparados materiales tradicionales tipo núcleo-coraza de composiciones equivalentes. Además de las mediciones de comportamiento en tracción y en un analizador mecanodinámico (DMA), se realizó una caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados mediante: Cromatografía de permeación en gel, Resonancia magnética nuclear y Microscopía electrónica de Trasmisión. De acuerdo a los resultados obtenidos, el comportamiento de los materiales CCV presenta en general una superioridad mecánica sobre los materiales tipo núcleo coraza (Módulo de Young, tenacidad, módulo de almacenamiento), pudiendo observarse además un efecto sinérgico en algunas de las composiciones de los CCV, como consecuencia de la formación de cadenas ricas en cada componente. Se encontró también que el tiempo de alimentación como variable, tiene un mayor efecto en las propiedades de los materiales, que el tamaño de la partícula siembra.

FIS-O-04

EFFECTO DE LA RELACIÓN MONÓMERIC, DE LA CANTIDAD DE ENTRECruzante Y EL PH EN LA CAPTACIÓN DE IONES CU (II) MEDIANTE HIDROGELES DE ÁCIDO ACRÍLICO/ACRILAMIDA.

Orozco Guareño Eulogio¹, Santiago Gutierrez María Fernanda¹, Gómez Salazar Sergio²,

¹Laboratorio de Fisicoquímica del Departamento de Química del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías de la Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino García Barragán 1451, Guadalajara, Jal. 44430, Mexico.- euguareno@yahoo.com.mx;²Departamento de Ingeniería Química del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías de la Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino García Barragán 1451, Guadalajara, Jal. 44430, Mexico.- ;

La capacidad de hinchamiento de los hidrogeles en agua y su alto grado de hidrofiliidad, ha provocado que sustancias solubles en agua puedan interactuar con algunos solutos disueltos. Hidrogeles que poseen grupos funcionales tales como carbonilos (del ácido acrílico, AA) y amidas (de la acrilamida, AM) tienen la capacidad de captar iones de metales pesados. En este trabajo fueron sintetizados hidrogeles de AA/AM con tres relaciones monoméricas molares siendo de 1.2:1.0, 1.0:1.0 y de 1.0:1.2. Los tres tipos de hidrogeles fueron entrecruzados con etilen glicol dimetacrilato (EGDM) usando 1, 4, 6, 8 y 10 % en masa en base a la cantidad total de los monómeros. Se obtuvo el hinchamiento en función del tiempo, usando un método gravimétrico. Se determinaron las isotermas de adsorción en soluciones de sulfato de cobre usando concentraciones entre 50 y 2000 ppm. La solución fue filtrada y la concentración de cobre fue determinada mediante un espectrometro de absorción atómica. Por diferencia fue evaluada la cantidad de cobre captada para 3 valores de pH.

FIS-O-05

EVALUACION DE LA CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO DE HIDROGELES SULFONADOS.

García Enriquez Salvador¹, Torres Jaramillo Adriana Patricia², Fernández Escamilla Víctor Vladimir A.², Reyes González Ignacio², Cerpa Gallegos Martha Alejandra³, Jiménez Amezcua Rosa María⁴, Rentería Maite⁵,

¹Centro de Enseñanza Técnica Industrial, Universidad de Guadalajara- sgarcia@gdl.ceti.mx; ²Universidad de Guadalajara- ; ³Centro de Enseñanza Técnica Industrial- ; ⁴Universidad de Guadalajara, Cucei, Depto de Ing. Química- ; ⁵Universidad de Guadalajara, Cucei, Depto de Química- ;

En este trabajo se reporta la síntesis de hidrogeles en base de ácido acrílico-co-ácido 4-estireno sulfónico, en relaciones de 95/5, 90/10, 85/15 y 80/20. Estos fueron obtenidos mediante un sistema en solución, utilizando un sistema redox como iniciador. Se siguió por gravimetría la absorción de agua a 25 °C. Se observó que la capacidad de hidratación depende fuertemente de la composición química, así como de la cantidad de iniciador utilizada durante la síntesis. Los datos cinéticos obtenidos fueron analizados mediante los modelos de la potencia y de segundo orden. Se observó que el mejor modelo para estas cinéticas fue el de segundo orden.

ING-O-01

EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE POLI(ACRILAMIDA)/POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) SOBRE LA CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO Y RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN DE HIDROGELES DE POLI(N-ISOPROPIL ACRILAMIDA).

Rabelero Martín¹, Pérez Adriana¹, García Daniel Alejandro¹, Sánchez Díaz Juan Carlos¹, Ortega Laura E.¹, Becerra Fausto², Mendizábal Mijares Eduardo², Puig Jorge E.³,

¹Universidad de Guadalajara, Cucei, Depto de Ing. Química- mrabelero@hotmail.com; ²Universidad de Guadalajara, Cucei, Depto de Química- ; ³Universidad de Guadalajara, Cucei, Depto de Ing. Química, México- ;

RESUMEN

Los hidrogeles termosensibles de n-isopropilacrilamida (NIPA), han sido estudiados durante los últimos años buscando incrementar tanto su capacidad de absorción de agua como la temperatura de transición de volumen de fase, mediante la adición de nanopolímeros. Se ha encontrado que cuando se sintetizan nanogeles adicionando nanopartículas tipo núcleo-coraza usando monómeros de diferentes afinidades con el agua (hidrófobos e hidrófilos), el producto tiene la característica de absorber mayor cantidad de agua además de incrementar la temperatura de transición. En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de nanopartículas núcleo-coraza de P(acrilamida-AA), las cuales se adicionaron a soluciones de NIPA para preparar hidrogeles nanoestructurados. La síntesis de nanopartículas núcleo-coraza se llevó a cabo mediante un proceso de polimerización en dos etapas. En la primera se prepara la Poli(acrilamida) (núcleo) por polimerización en microemulsión y en la segunda se agrega ácido acrílico para formar la coraza. La reacción se llevó a cabo en presencia de entrecruzante e iniciador. Las partículas obtenidas fueron usadas como carga (5, 10, 15 y 20% masa) en la síntesis de PNIPA por polimerización en masa. Las caracterizaciones aplicadas fueron: tamaño de partícula, determinación de la cinética de hinchamiento y del módulo de Young. Los resultados muestran bajos tamaños de partícula; hinchamiento proporcional a la concentración de nanopartículas; y módulos de Young altos, pero que disminuyen al incrementar el contenido de nanopartículas.

ING-O-02

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE POLIISOPRENO MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN POR LOTES

Apolinar Yolanda¹, Díaz de León Ramón², Saade Caballero Hened², López Guillermo²,

¹Facultad de Ciencias Químicas- ;²Centro de Investigación en Química Aplicada- hsaade@ciqa.mx;

La síntesis de nanopartículas de poliisopreno fue estudiada y llevada a cabo, mediante polimerización en microemulsión utilizando diferentes iniciadores por el método oxido-reducción. La región de microemulsión se identificó a través de un diagrama ternario para el sistema sistema IP-agua-SDS. Se obtieron tamaños de partícula en el orden de 30-50 nm, los cuales fueron detectados por dispersión de luz y microscopía electrónica de transmisión.

ING-O-03

CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN MÁXIMA DE EMULSIFICANTE EN LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

Villegas Pañeda Cecilia Ximena¹, Gracia Fadrique Jesús¹,

¹Universidad Nacional Autónoma de México- ximena.vip@gmail.com;

Un emulsificante estabiliza las gotas de monómero en la polimerización en emulsión, actúa como reserva de monómero y lo solubiliza dentro de la micela, estabiliza las partículas de látex que continúan creciendo durante la polimerización. Opera como sitio de nucleación de partículas y actúa como agente de transferencia de cadena. Una deficiencia en la cantidad de emulsificante trae consigo la inestabilidad de la emulsión por la falta de cobertura superficial y un exceso en la cantidad de emulsificante provoca una disminución de la adhesión de la película y plastificación, en detrimento de las capacidades mecánicas. En este trabajo se indica como obtener el valor óptimo de la concentración máxima de emulsificante, a partir de la ecuación de adsorción de Gibbs, en un proceso de polimerización en emulsión con la finalidad de cubrir satisfactoriamente la superficie de la partícula.

ING-O-04

EFFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN EN LA CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN CONVENCIONAL DE METIL METACRILATO.

Carro Shirley¹, López Elvira¹, Zamora Julio¹, Herrera-Ordóñez Jorge²,

¹Universidad Autónoma de Tlaxcala. Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología.- shir_cs@hotmail.com; ²Centro de Investigación en Química Aplicada- ;

Se estudió el efecto de la velocidad de agitación en la polimerización en emulsión de metil metacrilato, encontrando una notable influencia en la evolución de la velocidad de polimerización (R_p), número de partículas (N) y su distribución (DTP). Los resultados presentan ciertas similitudes con aquellos encontrados para estireno (S. Carro, J. Herrera-Ordóñez; Trabajo SQ15, Memorias del Congreso de la SPM 2005), tales como la evolución de la R_p y la presencia de más de una población en la DTP.

Para la R_p se detectaron mínimos (cuya magnitud varía según la velocidad de agitación empleada) que parecen ser causados, al igual que para estireno, por coagulación de partículas.

Las mediciones de la evolución N y DTP se obtuvieron mediante dispersión de luz y AFFFF, encontrándose por esta última técnica distribuciones trimodales, las cuales no habían sido detectadas anteriormente. La forma de la DTP, comparada con la obtenida para estireno (bimodales para este último), parece ser debido a la diferencia en la solubilidad de los monómeros.

En cuanto al valor de N , el cual difiere según la agitación, se encontró que este incrementa durante el intervalo II, contrariamente a lo establecido en la concepción clásica de la polimerización en emulsión. Los resultados sugieren que la formación de partículas durante dicho intervalo puede ser atribuida a nucleación homogénea.

ING-O-05

COPOLIMERIZACIÓN DE ACRILATO DE BUTILO Y ESTIRENO MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN III: EFECTO DE TIPO DE AMIDA Y TIPO DE INICIADOR

Herrera Reséndiz Juan Roberto¹, Estrada Monje Anayansi¹, López Ramírez Sagrario¹,

¹Ciatec, Ac.- jherrera@ciatec.mx;

Es conocido que la producción industrial de látex mediante polimerización en emulsión de monómeros acrílicos tal como meta acrilato de metilo (MMA) y acrilato de butilo (BuA) empleados para la elaboración de formulaciones en pinturas e impermeabilizantes, se emplean surfactantes aniónicos tal como el dodecil sulfato de sodio (SDS). Sin embargo el empleo de surfactantes no-iónicos para la producción de látex no es suficientemente estable una vez que se agregan las cargas en la formulación del recubrimiento. Para incrementar la estabilidad coloidal del látex se emplea una mezcla de surfactantes (aniónico y no-iónico) para estabilizar la partícula y pueda ser termodinámicamente favorable la repulsión electrostáticas. Existe un extenso número de estudios cinéticos empleando mezcla de surfactantes para la estabilización de diferentes tipos de sistemas de reacción. En este trabajo se presenta el estudio cinético de la obtención de un látex del copolímero BuA-Sty mediante el efecto del tipo de iniciador y tipo de grupo amida empleada como entrecruzante.

ING-O-06

MODELACIÓN DE LA CINÉTICA DE COPOLIMERIZACIÓN CONTROLADA CON AGENTES TIPO NITRÓXIDO (NMRP) DE MONÓMEROS VINÍLICOS/DIVINÍLICOS

Hernández Ortiz Julio César¹, Vivaldo Lima Eduardo¹, Mcmanus Neil T.², F. Lona Liliane M.³, Penlidis Alexander²,

*¹Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química-
vivaldo@servidor.unam.mx; ²Institute for Polymer Research (ipr), Department of Chemical Engineering, University of
Waterloo- ; ³Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Processos
Químicos- ;*

Se desarrolló un modelo matemático para la cinética de copolimerización con entrecruzamiento controlada por agentes nitróxido (NMRP) de monómeros vinílicos/divinílicos, mediante el cual, es posible calcular la rapidez de polimerización, desarrollo de pesos moleculares, punto de gelación, consumo de la fracción soluble, densidad de entrecruzamiento y concentración de las distintas especies presentes en el sistema de reacción. El modelo fue validado usando datos experimentales obtenidos por nuestro propio grupo.

En el desarrollo del modelo, se hizo uso del método de las pseudo-constantes cinéticas con el fin de simplificar el tratamiento matemático. Para describir el desarrollo de los pesos moleculares se implementó el método de momentos, mientras que para describir la presencia de efectos difusionales se hizo uso de la teoría de volumen libre.

Se encontró que la presencia de efectos difusionales es reducida. Los resultados indican que el empleo de agentes controladores favorece la producción de redes más homogéneas, al reducir la presencia de reacciones de ciclamiento. Las densidades de entrecruzamiento son cercanas a su valor máximo teórico si la cantidad de entrecruzante es bajo. Se comprobó además que la presencia de agentes controladores no afecta la composición del copolímero, pero si retarda significativamente el punto de gelación.

ING-O-07

STYRENE MICROEMULSION POLYMERIZATION KINETICS ASSESSMENT: TEMPERATURE EFFECTS ON ESTIMATED PARAMETERS

López-Aguilar Esteban¹, López-Serrano Francisco¹, Puig Jorge E.², Mendizábal Mijares Eduardo², Alvarez Jesús³,

¹Universidad Nacional Autónoma de México- estebaniq@gmail.com; ²Universidad de Guadalajara- ; ³Universidad Autónoma Metropolitana- ;

In this work, the temperature effects on the microemulsion styrene polymerization kinetic parameters, are analyzed. A three-state (conversion, active particles and micelle concentration number) and a five-parameter model [radical entry to micelles (m) and particles (p), monomer and surfactant transfer to particles from micelles (km), radical exit from particles (kd), and coagulation between particles (kc)], was assessed at 50, 60 and 70 °C with data taken from the literature [1]. Here, an integro-differential approach [2] was applied to further validate the resulting model at different temperatures.

With the proposed approach and experimental conversion data it was found that: (i) the active particle growth does not follow a linear behavior with time, this result contradicts previous works [3-5] (ii) the exit rate constant is three orders of magnitude larger than radical entry to micelles, (iii) the only mechanism of radical entry is to micelles, agreeing with former findings from other authors [6], (iv) the mechanism of monomer and surfactant transfer to particles from micelles exists, (v) no coagulation between particles was found, this event had not been tackled before, (vi) a diffusive effect on the propagation constant was detected and (vii) although only three temperatures were evaluated, all the estimated parameters follow an Arrhenius temperature dependence.

In conclusion, the developed approach was tested at three temperatures, finding that the proposed model accurately describes the S-shaped experimental conversion evolutions as well as the active particles' bell-shaped form behavior for all the studied cases. These findings are put into perspective with works from other authors.

[1] C. S. Chern and L.J. Wu (2001). Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 39, 3199-3210.

[2] López-Serrano F., López-Aguilar J. E., Mendizábal E., Puig J. E. and Álvarez J., I&ECR, (2008), 47, 16, 5924-5933.

[3] Morgan J., Lusvardi K., Kaler E. (1997). Macromolecules, 30, 1897-1905.

[4] de Vries R., Co C., Kaler E. (2001). Macromolecules, 34, 3233-3244.

[5] Nomura M., Suzuki K. (1997). Macromolecular Chemistry and Physics, 198, 3025-3039.

[6] Nomura M., Suzuki K. (2005). I&ECR. 40, 2561-2567.

ING-O-08

SOLUTION OF THE EQUATIONS FOR THE FULL MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION IN ADDITION POLYMERIZATION BY DIRECT INTEGRATION: A PROBLEM RE-ASSESSMENT

Saldívar-Guerra Enrique¹, Infante-Martínez Ramiro¹, Vivaldo Lima Eduardo², Flores-Tlacuahuac Antonio³, Zapata Iván⁴,

¹Ciqa- esaldivar@ciqa.mx; ²Unam- ; ³Universidad Iberoamerican- ; ⁴Universidad Autónoma de Coahuila- ;

Two decades before it was unthinkable to solve the equations of the full molecular weight distribution (MWD) by direct integration of the system of ODEs (Ordinary Differential Equations) in a common computer; this was only possible in a supercomputer. Today, the increasing power of computers makes it possible to solve this problem in reasonable computing times (seconds or minutes, depending on the problem). The system of ODEs associated with this problem has a dimension varying from around 1000 to several hundreds of thousands of equations. In order to efficiently solve these systems in standard computers though, one must exploit the structure and the dynamic characteristics of these systems and make a proper choice of the algorithms of solution. This leads to a classification of the systems in two categories. In this work we show several examples of solution of realistic problems of polymerization falling in the first category, in which the full MWD is solved in a matter of seconds or minutes in a standard laptop computer; the efficient solution of problems in the second category is still under study. The principles behind the efficient solution of systems in the first category are: i) dynamic decoupling (quasi-steady state for living species) in order to generate an algebraic-differential system, ii) direct solution of the algebraic system without Jacobian inversion, exploiting the structure of the system, and iii) solution of the differential part by a simple explicit algorithm, such as Euler. Some of the examples to be presented include traditional and controlled/living (nitroxide mediated) radical polymerization and free radical polymerization with long chain branching. It will also be shown how the use of these tools provides new insight on the mechanism and dynamics of the systems studied.

MMC-O-01

MEMBRANAS COMPUESTAS BASADAS EN ACETATO DE CELULOSA: PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES POTENCIALES

Castillo-Ortega María Mónica¹, Rodríguez Felix Francisco¹, Santos-Sauceda Irela¹, Nájera-Luna Alma Leticia¹, Rodríguez Félix Dora Evelia¹, Romero Garcia Jorge², Herrera Franco Pedro Jesús³,

¹Universidad de Sonora- moniac@guaymas.uson.mx; ²Centro de Investigación en Química Aplicada- ; ³Centro de Investigación Científica de Yucatán- ;

Resumen

La celulosa es uno de los polímeros más abundantes en la naturaleza y ocupa un lugar importante porque se le ha utilizado para preparar algunos de los primeros polímeros sintéticos, tales como el nitrato de celulosa, el acetato de celulosa y el rayón. El acetato de celulosa es un termoplástico con buena estabilidad al medio ambiente y una resistencia química moderada. Tiene una gran gama de aplicaciones, principalmente en forma de membranas o películas, como matriz en un material compuesto con otros polímeros que le confieren nuevas propiedades. Estos materiales tienen aplicaciones potenciales en áreas tan diversas como son la metalurgia y la ingeniería de tejidos.

En este trabajo se presenta la preparación de membranas de acetato de celulosa, porosas por el método de inversión de fases [1] y membranas fibrosas por electrohilado [2]. Las membranas se caracterizaron eléctrica, térmica y mecánicamente. Su morfología se evaluó por SEM. Las membranas porosas de acetato de celulosa-polianilina se probaron como materiales para la recuperación de metales, como oro y plata, por la adsorción de sus complejos con I³⁻, mediante un mecanismo de intercambio iónico[3]. Por otro lado, las membranas fibrosas de acetato de celulosa se probaron como materiales para la liberación controlada de fármacos, como teofilina y amoxicilina.

Referencias:

- [1] F. Rodríguez, M.M. Castillo-Ortega, J.C. Encinas, H. Grijalva, F. Brown, V.M. Sánchez-Corrales, V.M. Castaño, *Journal of Applied Polymer Science*, 111, (2009) 1216-1224.
- [2] M. M. Castillo-Ortega, J. Romero-García, F. Rodríguez, A. Nájera-Luna, P. J. Herrera-Franco *Journal of Applied Polymer Science*, en revisión.
- [3] F. Rodríguez, M.M. Castillo-ortega, J.C. Encinas, V.M. Sánchez-Corrales, M. Pérez-Tello, G.T. Munive *Journal of Applied Polymer Science*, 113 (2009) 2670-2674.

MMC-O-02

ESTRUCTURA CELULAR Y PROPIEDADES DE ESPUMAS DE NANOCOMPUESTOS BASADOS EN MEZCLAS DE POLICAPROLACTONA/ALMIDÓN-TERMOPLÁSTICO

Ramírez-Arreola Daniel E.¹, González-Núñez Rubén², Arellano Martín², Robledo-Ortíz Jorge R.², Rodrigue Denis³,

¹Departamento de Ingenierías, Universidad de Guadalajara- daniel.ramirez@cucsur.udg.mx;²Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara- ;³Department of Chemical Engineering, Université Laval- ;

Se prepararon espumas de mezclas de almidón termoplástico (TPS) y polycaprolactona (PCL) utilizando azodicarbonamida (ACA) como agente espumante químico y la nanoarcilla Cloisite 15-A como agente de nucleación. El proceso se llevó a cabo en un extrusor monohusillo en el que la temperatura máxima del barril fue de 150 °C. Se estudió el efecto de la adición de nanoarcilla en las propiedades físicas de la espuma así como en el tamaño de burbuja y en la población de burbujas. Los resultados muestran que la densidad de la espuma aumenta con la adición de nanoarcilla de 0-5% obteniéndose tamaños de burbuja más pequeños y una mayor población de celdas por unidad de área. El índice de resorte, la relación de expansión y la compresibilidad de la espuma aumentaron también considerablemente. El proceso llevado a cabo en el presente estudio es un buen método para obtener tamaño de burbuja de 100 μ m o menores en un polímero biodegradable.

MMC-O-03

BALÍSTICA EN MATERIALES COMPUESTOS DE ARAMIDA/PP CON DIFERENTES MÉTODOS DE PROCESAMIENTO

Carrillo Baeza J. Gonzalo¹, Gamboa Castellanos Ricardo A.², González Chi P. Iván¹, Martín Barrera César¹,

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.c.- jgcb@cicy.mx;²Instituto Tecnológico de Motul- ;

El presente trabajo estudia la respuesta de impactos a alta velocidad de dos tipos de fibras de aramida analizando los efectos que involucra el cambio de arquitectura en el textil de refuerzo y método de elaboración. Dos de los materiales compuestos evaluados aquí, son elaborados con la técnica de prensa caliente, mientras que un tercer arreglo requiere un paso previo de impregnación por el método de polvos. Aquí se evalúan cuatro arreglos de fibras de aramida (petatillo y continua), con y sin polipropileno, los cuales son caracterizados a tensión y evaluados a alto impacto utilizando un cañón de alta velocidad, donde se reproducen velocidades equivalentes a aquellas alcanzadas por un arma de fuego. La incorporación de una matriz termoplástica a una fibra de aramida, resultó en el incremento de la absorción de energía en el material antes de alcanzar su límite balístico, pudiendo reducir la cantidad de fibra hasta un 60%, necesaria para retener un impacto de 94 Joules, comparado con arreglos tradicionales de solo fibra. Adicionalmente se observó que al añadir una matriz de polipropileno se puede aislar la fibra de ataques de líquidos y vapores indeseados, los cuales reducen drásticamente la vida útil de estos materiales, como pudiera ser la sudoración en chalecos de protección personal. Los resultados obtenidos hasta el momento, han demostrado que estos materiales compuestos son excelentes candidatos para el uso en sistemas donde los impactos puntuales a altas velocidades, son cruciales para conservar la integridad personal y de vehículos, tales como chalecos, cascos, escudos antibalas y blindaje vehicular.

MMC-O-04

ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE MATERIALES COMPUESTOS HÍBRIDOS LIVIANOS.

Carrillo Baeza J. Gonzalo¹, Xool Chuil Anhuar J.², Herrera Franco Pedro Jesús¹,

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.c.- jgcb@cicy.mx; ²Instituto Tecnológico de Progreso- ;

Materiales resistentes, livianos y económicos son las prioridades de los diseñadores de materiales de ingeniería. Por ello, los sistemas con núcleo hueco tipo “honeycomb” están siendo estudiados para adaptar esta tecnología originalmente diseñada como materiales súper livianos para la aeronáutica y aeroespacial. Este trabajo se enfoca a optimizar materiales livianos tales como el aluminio, fibra de vidrio y resinas termofijas para consolidar materiales compuestos ultralivianos cuando son comparados estructuralmente en una relación de esfuerzo/peso. La elaboración del núcleo tipo panel es parte del proyecto donde bajo diseño, se utiliza un sistema engranado para generar la geometría seleccionada, el cual le da a la lámina la forma requerida para apilarse y conformar el núcleo. Esto lo complementa una lámina de aluminio grado comercial o un laminado fibroreforzado opcional. Estos dos arreglos son probados bajo flexión para conocer sus valores a la falla. De igual forma se evaluaron diferentes arreglos para identificar la adhesión interfacial óptima en cada arreglo propuesto, logrando la optimización de los sistemas propuestos. Los resultados hasta el momento han demostrado un grado de consolidación importante, donde la adhesión interfacial juega el papel más importante en sistemas sometidos a cargas de flexión. Es importante resaltar que estos sistemas comerciales están siendo caracterizados para su posible incursión en estructuras automotrices y de la construcción donde el peso y resistencia mecánica son factores atractivos para sistemas más eficientes.

MMC-O-05

ADSORPTION OF CD(II) AND CU(II) USING A RECYCLED COMPOSITE COATED WITH CHITOSAN

Vazquez Milton¹, Gómez Hermosillo César¹, Gómez Salazar Sergio¹, Rodrigue Denis², González-Núñez Rubén¹, Luna Bárcenas J. Gabriel³, Mani-Gonzalez Giovanni³, Herrera-Gomez Alberto³,

¹Universidad de Guadalajara- oswaldo@pv.udg.mx; ²Université Laval- ; ³Cinvestav-Queretaro- ;

Composites of post-consumer high density polyethylene (HDPE) with agave fibre were prepared by single screw extrusion using azodicarbonamide (ACA) as foaming agent to increase surface area and then coated with chitosan. A chemical pre-treatment was applied to the composite to enhance chitosan gel compatibility. The adsorption capacity of the composite coated with chitosan (CCC) was evaluated for Cd(II) and Cu(II) solutions. The coated composites were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Attenuated Total Reflectance Infrared Spectroscopy (ATR-IR) and X-ray Photoelectric Spectroscopy (XPS). Atomic Absorption Spectroscopy (AA) was used to measure metal uptake in batch studies. The results of this study demonstrate the composite's ability to immobilize chitosan on its surface and its capacity to adsorb metal ions. The equilibrium isotherms for Cd(II) and Cu(II) adsorption on CCC material were described by the Langmuir model. This material represents an attractive low cost recycled material to adsorb metal ions from polluted waters.

NAN-O-01

SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS BASE PS Y PMMA SINTETIZADOS POR EMULSIÓN CON NANOPARTÍCULAS DE AG

Betancourt Rebeca¹, Cabrera Miranda Cristal¹, Puente Urbina Bertha¹, Rodríguez Fernández Oliverio¹,

¹*Ciqa-rgalindo@ciqa.mx;*

La síntesis de nanocompuestos base PS y PMMA se llevó a cabo a partir de la incorporación de nanopartículas de Ag modificadas superficialmente. La modificación superficial de las partículas de plata se realizó utilizando 3-aminopropil trimetoxisilano (APTMS) con una relación 1:1 (w/v), con respecto a las nanopartículas. La síntesis de los nanocompuestos se efectuó mediante la técnica de polimerización en emulsión a 80 °C, empleando para ello dos distintos monómeros, estireno y metilmetacrilato, respectivamente, bromuro de cetil trimetilamonio (CTAB) como surfactante y 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN) como iniciador. El nanocompuesto obtenido, fue caracterizado por microscopía electrónica de transmisión (HRTEM), espectroscopía de infrarrojo (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA), ambos nanocompuestos presentaron una morfología y una distribución de tamaño de partícula uniforme.

NAN-O-02

STUDY OF THE EFFECT OF ORGANO-MODIFIED NANOCCLAYS ON THERMAL DEGRADATION AND UV RADIATION BEHAVIOR OF PLASTIC FILM

Lopez Adriana¹, Ramirez Eduardo¹, Sanchez Saul¹,

¹*Ciqa-adriana_lml@yahoo.com.mx;*

It has been reported that the silice or silicate particles modify the IR thermal insulating properties of plastic films. This type of mineral fillers present notable absorption bands on the far IR, which can modify the film optical properties, favoring the greenhouse effect (thermal insulating effect). Some authors have found that upon utilizing organomodified nanoclays, in this type of films, they have a degradation effect on the polymer. This has been attributed fundamentally to three factors: a) The catalytic effect of metallic ions residues such as iron b) The formation of free radicals due to the oxidation of alkydic chains of the clay surfactant and c) The formation of active sites due to the ammonium ions decomposition of the surfactant.

It has been found that in spite of the fact that greenhouse films with nanoclays use UV stabilizers, the above mentioned effects reduce the induction time to degradation. In this work we studied the effect of using different UV stabilizing systems combining UV stabilizers and metal quenchers in films made of PE/EVA with organo-modified nanoclays: Cloisite 20A and Nanomer I28E. The stabilized polymer-clays nanocomposites were prepared by mixing in a twin screw extruder and then nanostructured films were obtained by blown film extrusion.

The proposed stabilization systems are: system A, which is a Halls plus a new antioxidant system especially designed for nanocomposites and the system B, that is a combination of a Halls, an UVA stabilizer and a metal quencher. The efficiency of each of these systems to retract the degradation induction time for the nanocomposite, as well as the effect of each type of clay on the optical properties was evaluated. The films were submitted to accelerated aging in a Q-UV panel. SEM, STEM, FTIR, deformation rate, X-Ray Diffraction and optical Properties were used to characterize these nanocomposites.

NAN-O-03

NANOCOMPOSITOS DE POLÍMEROS ELECTROLITOS PARA SU APLICACIÓN EN BATERÍAS DE LITIO.

Cardoso Judith¹, Vázquez Gerardo², González Ignacio¹, Soria Olivia³, Cruz Raúl¹,

¹Uam-I- jcam@xanum.uam.mx; ²Cinvestav- ; ³Uam-X- ;

Los polímeros zwitteriónicos debido a su alto momento dipolar pueden ser utilizados como soporte de sales de litio para baterías de litio. Las relaciones estequiométricas entre las unidades repetitivas y la sal son tan altas como 1:1 molar sin separación de fases. Sin embargo, estos polímeros electrolitos muestran propiedades mecánicas pobres. En este trabajo se presentan los resultados de las propiedades térmicas, morfológicas y conductoras de polímeros electrolitos derivados de sulfobetainas (PMBS) con tres diferentes sales de litio (LiCl, LiClO₄, triflato de litio) en relación molar 1:1 y de sus nanocompositos con montmorinolita (MMT), funcionalizada con un surfactante, a tres composiciones diferentes (1, 3 y 5% w/w). Se espera que el uso de esta arcilla nanoestructurada mejore su estabilidad dimensional. Las temperaturas de transición vítrea (T_g), obtenidas por DSC modulado, de PMBS, PMBS/LiCl, PMBS/LiClO₄, PMBS/triflato de litio, PMBS/1-5%MMT fueron (T_g1°C): 18, 21, 31, 26 y 20, respectivamente. Con base en estos valores, se concluye que hay una mayor interacción iónica entre el polímero y el perclorato de litio que con las otras dos sales, corroborado por FTIR. Sus temperaturas de descomposición inicial, obtenidas por TGA, fueron determinadas en el intervalo de 196 a 206°C, siendo el de menor valor el PMBS/LiCl. El polímero y las muestras de polímero con sal mostraron un patrón de difracción en WAXS típico de un material amorfo, sin picos característicos de la sal, lo cual indica una disociación completa de la misma en el polímero. La conductividad iónica de todos los materiales fue determinada por espectroscopia de impedancia, mostrando valores entre 10⁻⁵ a 10⁻³ S/cm en vacío.

NAN-O-04

OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE POLIPIRROL POR MEDIO DE PLASMA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA.

Vasquez-Ortega Miguelina¹, Ortega-Lopez Mauricio¹, Morales-Corona Juan², Olayo Roberto², Cruz Guillermo J.³, Olayo Ma. Guadalupe³,

¹Cinvestav-Ipn- miguelinavo@hotmail.com; ²Universidad Autonoma Metropolitana- ; ³Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares- ;

En este trabajo se presenta la síntesis a través de un plasma a presión atmosférica y caracterización de nanopartículas de polipirrol. La obtención de las nanopartículas se realizó en un reactor tubular de vidrio con tapas de acero inoxidable, en el centro de cada tapa hay un acceso para electrodos cuadrados construidos también de acero inoxidable. A los electrodos se les colocó un vidrio que sirve como barrera dieléctrica para homogenizar la descarga. La síntesis de las nanopartículas se realizó a presión atmosférica, la distancia de separación entre electrodos fue de 2 mm a una radio frecuencias de 13.5 MHz y una potencia de 30 W, el tiempo total de síntesis fue de una hora. El análisis de ATR muestra en 3341 y 1638 cm⁻¹ la presencia de grupos amina que provienen del anillo del pirrol. También se aprecia en 2216 cm⁻¹ la presencia de los grupos nitrilo que indica el rompimiento del anillo de pirrol. La microscopía SEM muestra un aglomerado de partículas arregladas como racimo de uvas. La microscopía TEM muestra partículas de diferentes diámetros, de 130 a 212 nm. Se presenta un estudio de la morfología núcleo-coraza y las imágenes de AFM, así como la degradación térmica.

NAN-O-05

SÍNTESIS DE POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO EN PRESENCIA DE NANOPARTÍCULAS EMPLEANDO POLIBUTADIENO ALTO CIS

Díaz de León Ramón¹, Gonzalez Vega Refugio¹, Acuna Vazquez Pablo¹, Santillana Marín Ruben¹, Betancourt Rebeca¹,

¹Centro de Investigación en Química Aplicada- rdeleon@ciqa.mx;

En este trabajo se llevo a cabo la síntesis en batch de poliestireno de alto impacto (HIPS), en presencia de diversas nanoestructuras [nanoarcillas (Cloisite 93A y Cloisite 20A) nanopartículas de ZnO y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT por sus siglas en ingles)]. El hule utilizado fue un polibutadieno (PB) alto cis, al 9.2 % P/P, empleando una mezcla de peróxido de benzoílo/perbenzoato de terbutilo en una relación 50/50 en peso como sistema de iniciación a una concentración de 0.05 % P/P. La síntesis fue llevada a una temperatura de 100 °C. Los materiales obtenidos fueron caracterizados usando pruebas fisicoquímicas, reológicas, térmicas, microscópicas y mecánicas. Si bien la presencia de las nanopartículas afecta la cinética de reacción, los MWCNT disminuyen más considerablemente la velocidad polimerización. En términos mecánicos se obtuvieron valores de alto impacto aunque con las nanoarcillas, existe una disminución drástica de dicha propiedad.

NAN-O-06

INCORPORACIÓN “IN SITU” DE NANOPARTÍCULAS DE OXIDO DE ZINC EN POLI(ACRILONITRILO-BUTADIENO-ESTIRENO): ESTUDIO DEL EFECTO DEL TRATAMIENTO SUPERFICIAL SOBRE CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES FINALES

Betancourt Rebeca¹, Díaz de León Ramón¹, Falcón Luis¹, Acuna Vazquez Pablo¹, Palacios Mario¹,

¹Centro de Investigación en Química Aplicada- rgalindo@ciqa.mx;

En este trabajo se llevo a cabo la síntesis de poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) (ABS) empleando 8 % P/P de polibutadieno (PB) alto cis y en presencia de nanopartículas de oxido de zinc (nano-ZnO). Se emplearon las nanopartículas de ZnO sin tratamiento y con tratamiento superficial con dos diferentes silanos del tipo amino y mercapto. El empleo de nano-ZnO con y sin tratamiento, provoca un cambio morfológico drástico transformado el convencional salame, en partículas elongadas altamente dispersas en la matriz de poli(estireno-acrilonitrilo) (PSAN). Asimismo, las nano-ZnO disminuyen la velocidad de polimerización debido a la captura de radicales en el medio de reacción, lo anterior provoca incrementos en el peso molecular del PSAN producido. Las nano-ZnO, provocan un corrimiento en la inversión de fases y amplían el periodo de ocurrencia de dicho evento. En términos mecánicos, el ABS sin ZnO presentó el menor valor con 4 ft-lbf/in, mientras que el ABS con nano-ZnO conduce a un material con un alto valor de impacto de 6.64 ft-lbf/in. Los ABS obtenidos en presencia de nano-ZnO modificadas con amino y mercapto silanos presentaron valores de resistencia al impacto en el orden de 5 ft-lbf/in.

NAN-O-07

FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ MEDIANTE SALES DE HALÓGENO NITRÓXIDO (Br-TEMPO). ESTUDIOS EXPERIMENTALES Y POR SIMULACIÓN MOLECULAR.

Nieto-López Israel¹, Bonilla-Cruz José¹, Sánchez-Vazquez Mario¹,

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. (cimav-Unidad Monterrey).- jose.bonilla@cimav.edu.mx;

El desarrollo de materiales híbridos (nanopartículas metálicas-polímero) ha sido y sigue siendo un campo de gran interés científico e industrial por diversas aplicaciones potenciales. Por otra parte, las sales de halógeno-nitróxido (Br-TEMPO) no han sido empleadas con anterioridad para funcionalizar sustratos metálicos (nanopartículas de dióxido de titanio, TiO₂) con grupos nitróxido, formando así una “alcoxiamina híbrida”, para después ser empleada en el crecimiento controlado de polímero desde la superficie de la nanopartícula metálica. La técnica propuesta se fundamenta en la modificación química de los grupos hidroxilo (-OH) presentes en la superficie del TiO₂ en presencia de Br-TEMPO en solución, formando así un enlace peróxido. En este trabajo se presentan evidencias experimentales (TGA, FT-IR) de la funcionalización de nanopartículas de TiO₂ bajo esta nueva técnica. Además, la ruta sintética propuesta es soportada mediante estudios computacionales utilizando la teoría de los funcionales de la densidad (DFT, Density Functional Theory), que en combinación con el conjunto de bases 6-31G(d) y métodos semiempíricos como PM3 implementados en Gaussian 03, revelaron que el mecanismo de funcionalización y la formación de grupos peróxidos son procesos energéticamente favorables.

NAN-O-08

SINTESIS DE NANOPARTICULAS DE ORO EN UN SOLO PASO, EMPLEANDO COPOLIMEROS DE BLOQUE, Y CARACTERIZACIÓN REOLOGICA.

Tepale Nancy¹, Hernández-Segundo Arcelia¹, Fernandez Escamilla Victor Vladimir A.², Hernández-Torres Elena¹, Cruz Daniel¹, Pérez-Díaz Lydia M.¹, Sánchez-Cantú Manuel¹,

¹Benemérita Universidad Autónoma de Puebla- ntepale@hotmail.com; ²Universidad de Guadalajara- ;

En este trabajo se presenta la síntesis en un solo paso de nanopartículas de oro, estos nanomateriales se obtuvieron mezclando una solución acuosa de tetracloro aurico (HAuCl₄·3H₂O) con una solución acuosa de copolímero de bloque Pluronic, P103, este copolímero actúa como reductor y estabilizador coloidal. La reacción se llevo a cabo a 25, 30, 35 y 38 °C durante un intervalo de tiempo hasta completar la reacción.

El avance de la reacción, formación de nanopartículas, se monitoreo con la ayuda de un espectrómetro UV-VIS (Perkin Elmer, Lambda 35), mediante el cual se detectaron cambios en los espectros de absorción; una vez concluida la reacción se observo el pico característico de las nanopartículas de oro a 540 nm, demostrando así la formación de las mismas. Por otra parte, el tamaño, aproximadamente de 10 nm, y forma de las nanopartículas se determino empleando un microscopio electrónico de transmisión TEM (JEOL, JEM-1010). Además, se realizaron pruebas reológicas de corte en estado transitorio y estacionario empleando un reómetro rotacional (Anton Paar, Rheolab QC) a diferentes temperaturas. Debido a que el copolímero de bloque P103 presenta enturbiamiento por arriba de los 40°C, la síntesis y la caracterización reológica se realizo por debajo de este valor, ya que se desea trabajar con soluciones coloidales estables.

NAN-O-09

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE POLIPIRROL MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN

Ovando-Medina Victor¹, Lopez-Lopez J. Ivón², Ledezma Raquel³, Mendizábal Mijares Eduardo⁴, Peralta-Rodriguez Rene³,

¹Universidad Autonoma de San Luis Potosi- ovandomedina@yahoo.com.mx; ²Benemerita Universidad Autonoma de Puebla- ; ³Centro de Investigacion en Quimica Aplicada- ; ⁴Universidad de Guadalajara- ;

Se realizó la síntesis química de nanopartículas de polipirrol mediante polimerización en microemulsión por lotes usando dodecil sulfato de sodio como surfactante (SDS), persulfato de potasio como iniciador (KPS) y yodo como agente dopante. Se estudió el efecto de la concentración de pirrol, de dopante y de la temperatura de polimerización sobre las propiedades de los polímeros resultantes. Los análisis de espectroscopia de UV/Vis y FT-IR muestran que a medida que se incrementa la concentración de pirrol y de agente dopante y que la temperatura de reacción disminuye, se obtiene una mejor conjugación de cadenas de polipirrol (transiciones pi-pi*), así como un mejor efecto bipolarón.

REO-O-01

PROPIEDADES DINÁMICO-MECÁNICAS DE NANOCOMPOSITOS OBTENIDOS CON MMT Y POLÍMEROS ELECTROLITOS.

Cardoso Judith¹, Romo-Uribe Ángel², Mejía Héctor¹, Flores Araceli³,

¹Uam-I- jcam@xanum.uam.mx; ²Unam- ; ³Instituto de Estructura de la Materia, Csic- ;

En este trabajo se reporta la síntesis, microestructura, propiedades térmicas y propiedades reológicas de un polímero electrolito tipo metacrílico y sus nanocompositos formados con arcillas tipo montmorillonita (MMT). El polímero base (llamado aquí PDMAEM) fue sintetizado por radicales libres a partir del monómero N,N-dimetilaminoetilmetacrilato. El PDMAEM fue utilizado para preparar un polímero protonado (PDMAEMH) y sus nanocompositos con MMT (P/MMT). Se utilizó MMT, funcionalizada con surfactantes sulfobetánicos, con diferentes proporciones (1%, 3% y 5% w/w). PDMAEM presentó una temperatura de transición vítrea T_g de 20°C. El polímero protonado y los nanocompositos muestran una T_g de 155 a 162°C, un incremento de 130°C con respecto al polímero precursor. El dramático incremento en T_g fue verificado por análisis dinámico mecánico. HRTEM y WAXS muestran evidencia de intercalación y exfoliación de las nanoarcillas. Las propiedades viscoelásticas muestran que PDMAEM y los nanocompuestos obedecen al principio de superposición tiempo-temperatura. El polímero protonado y los nanocompuestos muestran tiempos de relajamiento mucho más largos relativos al polímero base. Esto sugiere un proceso de frenado en la dinámica de las cadenas moleculares similar al denominado “sticky reptation”, lo cual explicaría el incremento en la temperatura de transición vítrea.

REO-O-02

MICROESTRUCTURA DE MATERIALES COMPUESTOS A BASE DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD Y POLIANILINA

Cab-Ucán Rosana¹, Canul-Pacheco Icela Maria¹, Kú-Herrera José de Jesús¹, Cupul-Manzano Carlos Vidal¹, Cruz-Estrada Ricardo Herbé¹,

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, Unidad de Materiales- rhcruze@cicy.mx;

Se reporta sobre la preparación de materiales compuestos con polietileno de alta densidad (PEAD) y un complejo electro-conductor de polianilina (Panipol). El objetivo fue explorar la posibilidad de obtener materiales termoplásticos conductores con un tipo de microestructura definida, utilizando el proceso de extrusión, para posibles aplicaciones como materiales antiestáticos. La materia prima se caracterizó mediante diferentes técnicas analíticas como DSC, TGA, MFI y FTIR. Se prepararon mezclas PEAD-Panipol con contenidos desde 1 hasta 50% en peso del relleno conductor. La formulación y formación de los materiales compuestos se realizó en una línea de extrusión que constaba de un extrusor-doble husillo cónico corrotatorio Brabender, un dado capilar de 2 mm de diámetro, una tina de agua corriente para enfriar los extrudidos obtenidos y un jalador con rodillos de velocidad variable, cuyo fin fue ayudar a mantener la microestructura obtenida en el interior de los extrudidos. De los cordones obtenidos se tomaron muestras de 1 cm de longitud, las cuales se embebieron en resina, se cortaron en un microtomo y se analizaron por microscopía óptica empleando un Microscopio Leica DMLM. Los resultados indican que hubo formación de estructuras alargadas de Panipol, especialmente en los cordones obtenidos con contenidos bajos de relleno conductor, las cuales estaban mayormente orientadas en la dirección de la extrusión. También se observó que a mayor cantidad del elemento conductor en la matriz, las partículas de éste tendían a coalescer formando conglomerados y grumos en perjuicio de la distribución y dispersión anteriormente obtenidas.

REO-O-03

CONTROL DE INESTABILIDADES EN EL FLUJO POISEUILLE DE MOLECULAS DE DISTINTA ESTRUCTURA MOLECULAR MEDIANTE DINAMICA MOLECULAR DE NO EQUILIBRIO.

Castillo Tejas Jorge¹, Temoltzin Avila Marilu², Alvarado Juan Francisco Javier², Manero Brito Octavio³,

¹Universidad Autonoma de Tlaxcala- j_castillo_tejas@hotmail.com; ²Instituto Tecnológico de Celaya- ; ³Instituto de Investigaciones en Materiales Unam- ;

En este trabajo se utiliza la dinámica molecular de no equilibrio para generar un flujo tipo Poiseuille de moléculas de cadena lineal, ramificada y en forma de estrella. La molécula es representada como una colección de monómeros conectados entre sí de acuerdo con el modelo monómero-resorte. El flujo es inducido por la aplicación de un campo externo de fuerza donde la región de confinamiento está constituida por paredes atractivas dadas por un potencial molecular de superficie. En el trabajo se realizó un estudio paramétrico para analizar el efecto del tipo de pared, distancia de confinamiento, forma de la molécula y temperatura, sobre el deslizamiento y la deformación molecular que sufre el fluido polimérico. Con base a los resultados se puede establecer que el confinamiento con superficies con distinto grado de atracción induce cambios en el radio de giro de la molécula R_g con respecto a la condición de bulto. Cuando la capa de moléculas cercana a la pared se relaja hasta presentar tiempos de relajación similares al de bulto, se presenta un fenómeno de desenredamiento molecular dando origen al deslizamiento por falla cohesiva. Este fenómeno es dependiente de la temperatura e induce una fuerte deformación en el fluido, modificaciones en el esfuerzo de corte y por lo tanto, en la viscosidad.

REO-O-04

PREDICCIÓN DE LA DISIPACIÓN VISCOSA Y CAÍDA DE PRESIÓN EN UNA GEOMETRÍA CONTRACCIÓN-EXPANSIÓN USANDO DINÁMICA MOLECULAR DE NO EQUILIBRIO.

Castillo Tejas Jorge¹, Rojas Morales Ancelmo², Alvarado Juan Francisco Javier², Manero Brito Octavio³,

¹Universidad Autónoma de Tlaxcala- j_castillo_tejas@hotmail.com; ²Instituto Tecnológico de Celaya- ; ³Instituto de Investigaciones en Materiales Unam- ;

En este trabajo se utiliza la dinámica molecular de no equilibrio para generar el flujo de moléculas de cadena lineal (modelo monómero con potencial FENE) y un fluido Newtoniano (tipo Lennard Jones) a través de una contracción-expansión 4:1:4. Las ecuaciones de movimiento que describen el flujo se resuelven con un integrador de pasos múltiples acoplado a una dinámica de Nosé-Hoover, la cual permite mantener constante la temperatura del sistema. En esta investigación se demuestra que la energía removida por el termostato es, como una primera aproximación, equivalente a la disipación viscosa a través de la geometría. Asimismo, la caída de presión que experimenta el fluido polimérico es un orden de magnitud mayor que el predicho para el fluido Newtoniano. La fuerte deformación molecular que experimenta el fluido polimérico y la evolución del esfuerzo a lo largo de la contracción describe una trayectoria distinta en la expansión originando ciclos de histeresis. El área encerrada por dichos ciclos está relacionada con la disipación viscosa. Finalmente, la caída de presión del sistema está relacionada con la energía que remueve el termostato, y por lo tanto, con la disipación viscosa.

REO-O-05

STUDY OF THE PULSATING FLOW OF A STRUCTURAL COMPLEX KINETIC LIQUID

Valencia Herrera¹, Calderas García Fausto¹, Manero Brito Octavio², Medina Torres Luis², Sánchez-Olivares Guadalupe¹, Sánchez Solís Antonio²,

¹Unam- almotasim@hotmail.com; ²Unam-Iim- ;

In this work, the rectilinear flow of a complex liquid under a pulsating, time-dependent pressure gradient is analyzed. The fluctuating component of the pressure gradient is assumed to be of small amplitude and can be adequately represented by a weakly stochastic process, for which a quasi-static perturbation solution scheme is suggested. The pulsating pressure-gradient flow is analyzed with the Bautista-Manero-Puig model (BMP) constitutive equation, consisting in the Upper Convected Maxwell equation coupled to a kinetic equation to account for the breakdown and reformation of the fluid structure. According to the BMP model, the flow enhancement is a function of the square of the amplitude of the oscillations, the Reynolds and Weissenberg numbers and dimensionless numbers representing viscoelastic, kinetic and structural mechanisms. Thixotropy was found to have a negative effect on the energy associated to the maximum flow enhancement. Finally, flow enhancement is predicted using rheometric data for an aqueous wormlike micellar solution of cetyltrimethyl ammonium tosylate (CTAT) at various concentrations [1-2].

[1] E.E. Herrera, F. Calderas, A. Chávez, O. Manero, B. Mena, "EFFECT OF RANDOM LONGITUDINAL VIBRATIONS ON THE POISEUILLE FLOW OF A COMPLEX LIQUID", Volume 48, 7, August 2009, 779-800

[2] E.E. Herrera, F. Calderas, A. Chávez, O. Manero, B. Mena, "STUDY ON THE PULSATING FLOW OF A WORM-LIKE MICELLAR SOLUTION" (Submitted 2009, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics)

SQP-O-01

SINTESIS DE NUEVOS ADITIVOS ANTIENCOGIMIENTO A PARTIR DE LA GLICERINA PARA LA FOTOPOLIMERIZACIÓN CATIONICA DE MONOMEROS EPOXICOS

Berlanga Maria Lydia¹, Acosta Ricardo¹, Savage Amy Grace¹, Garcia Aida¹,

¹Centro de Investigación en Química Aplicada- lydiab@ciqa.mx;

En el presente trabajo se reporta la preparación de dos nuevos monómeros del tipo ortoepirocarbonato: uno de ellos monofuncionalizado con un grupo hidroxilo (HEMI SOC-OL) y el otro con dos grupos hidroxilo (SOC-DIOL). Estos monómeros se obtienen al hacer reaccionar la glicerina con el tetraetilortocarbonato en una relación estequiométrica de 2:1. Una vez preparados y caracterizados se estudió el efecto de éstos monómeros como agentes antiencogimiento en la fotopolimerización cationica de los monómeros comerciales 3,4 EP y BADGE. Al analizar la reactividad de éstos monómeros por medio de la técnica de Tiempo Real-FT-IR (RT-FT-IR), se encontró que al polimerizar el monómero epóxico 3,4 EP con 30 % del SOC DIOL se alcanzó una conversión de 78% presentándose una aceleración en la velocidad de polimerización. Mientras que al polimerizar el monómero epóxico BADGE con el aditivo SOC DIOL se alcanzó una conversión de 85 %, observándose una disminución en la velocidad de polimerización al incrementar la concentración de los mismos. Estos monómeros resultaron ser efectivos como agentes antiencogimiento al incrementarse su concentración

SQP-O-02

HACIA LA POLIMERIZACIÓN RADICALICA CONTROLADA VÍA RAFT DE N-VINIL CAPROLACTAMA

Ponce Vargas Sandra Montserrat¹, Licea Claverie Ángel¹, Cornejo Bravo José Manuel²,

¹Centro de Graduados e Investigación del Instituto Tecnológico de Tijuana- aliceac@tectijuana.mx; ²Universidad Autónoma de Baja California- ;

La poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm) es el polímero termosensible más estudiado para aplicaciones terapéuticas. Otro polímero termosensible es la poli(N-vinilcaprolactama) PNVCL, y al igual que la PNIPAAm, colapsa cuando la temperatura excede los 32 °C aproximadamente. Las propiedades de la PNVCL no están tan bien estudiadas como las de la PNIPAAm. El uso de la PNVCL en lugar de la PNIPAAm sería ventajoso debido a que presenta una toxicidad mucho menor a la de la PNIPAAm, es biocompatible, soluble en agua y disolventes orgánicos y posee una alta capacidad de absorción. Estas propiedades hacen valiosa a la PNVCL en biomedicina y biotecnología. Se han reportado trabajos de polimerización de la NVCL por emulsión, radiación y precipitación; pero existe muy poca información reportada en cuanto a alguna técnica de polimerización viviente. El único trabajo reportado en revistas con arbitraje se enfoca en la polimerización de NVCL vía RAFT utilizando xantatos y ditiocarbamatos como agentes de transferencia de cadena (CTA's), obteniendo distribuciones de peso molecular bajas con ambos CTA's, comparados con los obtenidos por polimerización radicalica convencional, sin embargo los resultados no fueron optimizados. La técnica RAFT (Transferencia de Cadena Reversible de Adición-Fragmentación) es una técnica de polimerización radicalica controlada versátil y aplicable a una amplia gama de monómeros bajo un gran número de condiciones experimentales, de allí la importancia de su uso en la polimerización de la NVCL. En este trabajo se presentan resultados de intentos de polimerización RAFT de la NVCL utilizando diferentes CTA's tipo ditióéster y tritiocarbonato, encontrándose que el empleo de CTA's tipo ditióéster para polimerización RAFT de NVCL no es una estrategia adecuada ya que inhiben la polimerización, obteniéndose pesos moleculares muy bajos; sin embargo, utilizando como CTA un tritiocarbonato los resultados son más alentadores, obteniéndose bajo ciertas condiciones de reacción, distribuciones de peso molecular estrechos.

SQP-O-03

POLÍMEROS ESTRELLA CON NÚCLEO ENTRECruzADO Y NANOGELES POR LA TÉCNICA RAFT.

Picos Corrales Lorenzo Antonio¹, Licea Claverie Ángel¹, Cornejo Bravo José Manuel², Arndt Karl Friedrich³,

¹Centro de Graduados e Investigación del Instituto Tecnológico de Tijuana- aliceac@tectijuana.mx; ²Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería-Uabc- ; ³Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Dresden University of Technology- ;

El desarrollo de técnicas de polimerización que proporcionan control del tamaño, arquitectura y funcionalidad de cadenas de polímeros, ha permitido explorar la preparación de estructuras moleculares nanométricas para aplicaciones avanzadas. Esta investigación se basa en el uso de la técnica de polimerización radicalica controlada RAFT. Se presenta la preparación de polímeros estrella con núcleo entrecruzado (CCS) y nanogeles con brazos pequeños en la periferia. Un polímero CCS se constituye de un núcleo entrecruzado pequeño al cual están unidas las cadenas lineales (brazos). El nanogel es un polímero reticulado que se hincha en un disolvente y que posee diámetro hidrodinámico (Dh) menor que 200 nm. Para esta metodología de síntesis, el tipo de arquitectura es función de la longitud de los brazos y la cantidad de entrecruzante (tamaño del núcleo). Los brazos de las arquitecturas obtenidas constan de copolímeros al azar de N-isopropilacrilamida y comonomeros ácidos, éstos presentan sensibilidad a la temperatura y al pH. El núcleo está formado por poli(divinilbenceno) (CCS) y poli(divinilbenceno-co-ácido 4-metacriloiloxibenzoico) (Nanogeles). En este trabajo se muestra la preparación de dos arquitecturas a partir de la misma metodología de síntesis así como su caracterización; en ambos casos se obtuvieron distribuciones unimodales de tamaño. Se espera que estas estructuras de tamaño nanométrico puedan ser utilizadas como transporte para fármacos gracias a su arquitectura y la sensibilidad a variaciones de temperatura y pH.

SQP-O-04

ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS PROCESOS DE OBTENCIÓN POR LOTES Y CONTINUO EN LA SÍNTESIS DE POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO

Díaz de León Ramón¹, Morales Graciela¹, Cano Isaac², Hernández-Valdez Martín³, Acuna Vazquez Pablo¹,

¹Centro de Investigación en Química Aplicada- rdeleon@ciqa.mx; ²Centro de Investigación en Química Aplicada- ; ³Resirene- ;

En el presente trabajo se llevo a cabo la síntesis de dos diferentes materiales resistentes al impacto en un proceso batch y posteriormente se sintetizaron las mismas formulaciones en un proceso continuo, en la planta piloto de una empresa nacional productora de HIPS. Los materiales obtenidos contienen un 9.2 % P/P de hule total y una pequeña cantidad de acrilonitrilo (AN), 6% P/P, variando el contenido de copolímero estireno butadieno (SB; 30/70 % P/P) en la formulación. Los materiales se evaluaron y compararon en aspectos de resistencia al impacto, resistencia a la tensión y morfología final. Se encontró que los materiales sintetizados en proceso por lotes presentan mejores propiedades finales y una morfología homogénea y definida. Lo anterior, debido a que durante la polimerización la formación de morfología se lleva a cabo en un proceso de inversión de fases más eficiente, que permite obtener partículas con una mayor interacción con la matriz de poliestireno, lo cual en turno provee de dicha mejoras, en comparación con las obtenidas por el proceso continuo.

SQP-O-05

SÍNTESIS POR PLASMA Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE POLIPIRROL DOPADO CON CLORO.

Cruz-Lopez Bibiana¹, Morales-Corona Juan², Olayo Roberto², Cruz Guillermo J.³, Olayo Ma. Guadalupe³,

¹Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Ipn- ;²Universidad Autónoma Metropolitana-jmor@xanum.uam.mx;³Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares- ;

El polipirrol es considerado un polímero semiconductor que tiene diferentes aplicaciones tecnológicas por su buena conductividad eléctrica y su relativa buena estabilidad térmica. Una de las características interesantes del polipirrol es que su conductividad eléctrica se puede modificar cuando se dopa con algún elemento extraño al polímero. En este trabajo se presenta la síntesis por medio de plasma y la caracterización de películas delgadas de polipirrol dopadas in situ con cloro. La síntesis del material dopado con cloro se realizó en un reactor tubular de vidrio con electrodos metálicos separados una distancia de 10 cm. Los electrodos se conectaron a una fuente de radio frecuencia DRESLER que trabaja a 13.5MHz. La presión dentro del reactor de polimerización fue de 2×10^{-1} Torr, se utilizó diferentes potencias para la polimerización de las películas delgadas (10, 20, 30, 50 y 100W) y un tiempo total de síntesis de 60 minutos. Las películas obtenidas se caracterizaron por medio de espectroscopia de infrarrojo, FT-IR, análisis termogravimétrico, TGA, Microscopía electrónica de barrido, SEM, análisis elemental por medio de EDX y la conductividad eléctrica se calculó a través de los datos de resistencia tomados con un ohmetro. La conductividad eléctrica se estudió en función de la humedad relativa.

SQP-O-06

SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS EN BLOQUE EMPLEANDO POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS MEDIANTE SALES DE OXOAMONIO

Bonilla-Cruz José¹, Pérez-Rodríguez Fátima², Lara-Ceniceros Tania E.¹, Saldívar-Guerra Enrique², Ramírez-Wong Diana G.²,

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. (cimav-Unidad Monterrey)- jose.bonilla@cimav.edu.mx;²Centro de Investigación en Química Aplicada (ciqa)- ;

Una nueva, simple y robusta ruta de síntesis para funcionalizar grupos hidroxilo (-OH) presentes en los extremos de los polímeros hidroxi-terminados con grupos nitróxido, empleando sales de oxoamONIO (Br-TEMPO) bajo condiciones "suaves" de reacción es presentada por primera vez. El mecanismo de reacción de funcionalización propuesto comprende un solo paso de síntesis, en donde, la formación de grupos peróxido es cuantificada por titulación encontrando moderadas eficiencias de funcionalización (~50%). Los polímeros funcionalizados con grupos nitróxidos fueron empleados como macroalcoxiaminas para producir copolímeros en bloque del tipo PDMS-b-PSt. La caracterización química por ¹H-NMR, SEM y TEM soportan nuestros hallazgos.

SQP-O-07

ELABORACIÓN DE NANO-PARTÍCULAS DE PLA VÍA EMULSIÓN- EVAPORACIÓN: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN Y TIPO DE PVA E INFLUENCIA DE LA MEZCLA PVA-SDS DURANTE ALMACENAMIENTO

Ramirez Contreras Jorge Carlos¹, Vargas Reyes Edna Lucia¹, Ortíz Rodríguez Juan Carlos², Hernández Belmares Perla J.²,

¹Centro de Investigación en Química Aplicada- jramirez@ciqa.mx;²- ;

Se estudio el efecto de la concentración y tipo de estabilizador a dos velocidades de agitación durante la elaboración de nano-partículas de poli(acido láctico) (PLA) vía emulsión-evaporación. Como estabilizador se utilizó el poli(alcohol vinílico) (PVA) con pesos moleculares de 13,000-23,000 y 85,000-124,000 en concentraciones de 3, 9 y 15 g/L agua a 13,500 y 17,500 rpm de agitación. Cada emulsión fue dividida en dos partes, la primera parte llamada testigo estuvo estabilizada con PVA (estabilizador estérico) mientras que la segunda parte además de tener PVA se le agregó una concentración conocida de dodecilsulfato de sodio (SDS) (estabilizador electrostático), como mezcla PVA-SDS se formó un estabilizador electroestérico. Cada emulsión se almacenó a temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$) por más de 30 días. La relación de la mezcla PVA-SDS para cada concentración de PVA se determinó previamente por tensión interfacial, donde de acuerdo a mediciones de viscosidad y densidad de la mezcla PVA-SDS en medio acuoso, se confirmó que el incremento en los valores de viscosidad con respecto al de los componentes puros (PVA ó SDS), se atribuyó a la asociación que existió entre las moléculas de PVA y SDS y no a la influencia de una mayor concentración de estabilizador como mezcla (valores de densidad muy semejantes al de los componentes puros). En este trabajo se analiza y discute el rol que desempeña el peso molecular y la concentración de PVA durante la elaboración de las nano-partículas de PLA variando la velocidad de agitación, así como la influencia de la mezcla PVA-SDS como estabilizador electroestérico durante almacenamiento.

SQP-O-08

EFECTO DE LA ARQUITECTURA MACROMOLECULAR DEL COPOLÍMERO COMPATIBILIZANTE SOBRE LA FORMACIÓN DE LA FASE ELASTOMÉRICA EN POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO

de Anda Carlos¹, Morales Graciela¹, Sosa Jose², Knoeppel Dave²,

¹Centro de Investigación en Química Aplicada- gmorales@ciqa.mx;²Rtc, Total Petrochemicals Usa- ;

El poliestireno de alto impacto (HIPS por sus siglas en inglés) es un material que posee la característica de rigidez impartida por parte del componente poliestireno (PS), aunado a la característica de tenacidad debido al componente polibutadieno (PB). Durante la síntesis de HIPS, el PS es injertado a las cadenas de PB resultando en un copolímero de injerto PB-g-PS, el cual reduce la tensión interfacial entre ambas fases incompatibles actuando como un compatibilizante.

Con la finalidad de evaluar el efecto de la arquitectura del copolímero compatibilizante sobre la formación de la fase elastomérica en un HIPS y la interacción entre la fase continua de PS con la fase dispersa de PB, se sintetizaron distintos HIPS utilizando copolímeros injertados modelos y copolímeros en bloque modelo (Sintetizados mediante polimerización aniónica en alto vacío). Los HIPS resultantes fueron caracterizados físico-químicamente y la morfología final del material fue evaluada mediante TEM.

SQP-O-09

PREPARACIÓN DE COPOLÍMEROS EN BLOQUES A NIVEL PLANTA PILOTO MEDIANTE POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA VIVIENTE RAFT EMPLEANDO AGENTE DE TRANSFERENCIA DE CADENA

Benvenuta-Tapia Juan José¹, Guerrero-Santos Ramiro², Hernández-Valdez Martín¹, Cortes-Tellez Pedro¹,

¹Resirene, S.a de C.v- juan.benvenuta@desc.com.mx; ²Ciqa- ;

En el presente trabajo se reporta la preparación de copolímeros tribloque de tipo ABA, formados de un monómero vinílico, un monómero polar y un monómero acrílico, mediante polimerización radicalica “viviente” RAFT (reversible addition–fragmentation chain transfer) a nivel planta piloto.

Los polímeros fueron preparados usando un tritiocarbonato como controlador de cadena, lo que permitió obtener copolímeros en bloques del tipo ABA en solamente dos etapas de polimerización. Se uso AIBN como iniciador y metil etil cetona como solvente.

El proceso fue realizado en una serie de reactores de tipo “flujo tapón” y una torre de polimerización. La primera etapa de la polimerización consistió en copolimerizar el monómero vinílico con el monómero polar durante dos horas a 70°C para alcanzar una conversión cercana al 100%. La segunda etapa consistió en realizar la copolimerización con el monómero acrílico a 120°C, para formar un segundo bloque alcanzando una conversión de alrededor de 90%. Además, se varió la composición de los copolímeros en los bloques a fin de obtener elastómeros termoplásticos con diferentes propiedades.

Se estudiaron los efectos de la relación [RAFT]/[iniciador], temperatura y velocidad de alimentación en la velocidad de polimerización, peso y distribución molecular y composición de los copolímeros. Se observó, un comportamiento lineal de los valores de peso molecular en función de la conversión de monómero, además de que la distribución de pesos moleculares fue estrecha.

Los resultados obtenidos permiten presumir que la tecnología de obtención de estos materiales podría implementarse en un futuro inmediato para su producción a nivel industrial.

TEM-O-01

CINÉTICAS DE HINCHAMIENTO DE DOS LÁTEX DE POLIESTIRENO, CON MONÓMEROS COMÚNMENTE UTILIZADOS EN EMULSIÓN

González-Ortiz Luis Javier¹, López-Naranjo Edgar José¹,

¹Universidad de Guadalajara- ljglez@yahoo.com.mx;

La concentración instantánea de(los) monómero(s) en las partículas de un látex, afecta a varios de los fenómenos involucrados en las polimerizaciones en emulsión sembradas (e.g. la velocidad de polimerización y la distribución de pesos moleculares). De igual forma, la viscosidad y las tensiones interfaciales en el sistema, son fuertemente dependientes de la concentración local de monómero; la evolución de dichas propiedades influye importantemente en la morfología de partícula y, consecuentemente, en las propiedades finales del látex sintetizado. Además, en el caso de copolimerizaciones sembradas, la composición instantánea de las cadenas copoliméricas formadas, es fuertemente dependiente del cociente entre las concentraciones instantáneas de los monómeros en el sitio de reacción (e.g. la partícula). Por lo anterior, es importante conocer, para los sistemas de interés, la velocidad de transferencia de monómero desde la fase acuosa hacia las partículas, y los valores de hinchamiento máximo alcanzables en dichas partículas. En tales circunstancias, en el presente trabajo fueron determinadas las cinéticas de hinchamiento para 192 sistemas diferentes, en donde fueron sistemáticamente modificados: a) el tamaño de la partícula siembra, b) el área interfacial de las partículas presentes en el sistema, c) la proporción monómero/polímero y, d) el tipo de monómero con el que se realiza el hinchamiento. Como resultados, fueron propuestas ecuaciones semi-empíricas que correlacionan la concentración de monómero en las partículas y en la fase acuosa. Además, en este trabajo se reporta el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio en cada uno de los sistemas estudiados.

TEM-O-02

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS FLUORESCENTES POR REACCIÓN KNOEVENAGEL A PARTIR DE ALDEHÍDOS CON -CL, -F, -CN, -N(CH₃)₂ Y MEO-

Cerón Margarita¹, Soriano-Moro J. Guillermo², Ruíz Fátima², Percino Zacarias M. Judith², Chapela Castañares Victor Manuel²,

¹Laboratorio de Polímeros, Centro de Química, Instituto de Ciencias, Universidad Autónoma de Puebla- mceron@siu.buap.mx; ²Universidad Autónoma de Puebla- ;

En el presente trabajo se reportan las condiciones de síntesis de la reacción Knoevenagel que se llevó a cabo con diferentes aldehídos aromáticos sustituidos con grupos Cl-, F-, -CN, -N(CH₃)₂ y -OCH₃ con diferentes piridilacetos. Las reacciones se realizaron en ausencia o en presencia de catalizador (piperazina o piperidina). Las condiciones de reacción permitieron obtener una serie de nuevos compuestos y a su vez llevar a cabo un estudio para evaluar la correlación de propiedad-estructura debida a la presencia de los grupos electroattractores o electrodonadores que afectan las propiedades ópticas de los compuestos. Todos los compuestos se caracterizaron por técnicas analíticas como IR, RMN ¹H y espectrometría de masas.

TEM-O-03

ADSORCIÓN DE UN COLORANTE AZUL DISUELTO EN SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE ESFERAS DE HIDROGEL QUITOSANO-CELULOSA

Villanueva Ávila Citlali Anahí¹, Díaz Nava María del Carmen¹, García-Gaitán Beatriz¹, Muro Urista Claudia Rosario¹, Ortega Aguilar Rosa Elena¹, Zavala-Arce Rosa Elvira¹,

¹Instituto Tecnológico de Toluca- cdiaz@ittoluca.edu.mx;

La contaminación del agua con colorantes en nuestro país, no cuenta con una atención suficiente debido a que no existe una normatividad referente a límites permisibles para cada tipo de colorante, este problema ha atraído la atención de investigadores que se encuentran desarrollando materiales y métodos para la remoción de diferentes colorantes de manera eficaz.

En este trabajo se sintetizaron perlas de hidrogel con la mezcla de los polímeros quitosano y celulosa para combinar las propiedades de ambos y favorecer una mayor resistencia mecánica. Posteriormente se evaluó su capacidad de adsorción de un colorante azul de uso textil.

El estudio cinético de la adsorción del colorante azul comercial se realizó en un sistema en lote y a diferentes temperaturas. Se emplearon modelos simplificados tales como pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich para determinar los factores determinantes de la velocidad de adsorción.

Se realizaron las isotermas de adsorción para soluciones acuosas de azul comercial a diferentes concentraciones. Los resultados se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich – Peterson y se determinaron los parámetros de las ecuaciones.

Los resultados mostraron que el hidrogel de quitosano – celulosa es un material que posee una gran capacidad de adsorción del colorante azul de uso industrial.

TEM-O-04

ANDAMIOS POLIMÉRICOS PARA RECONSTRUCCIÓN ÓSEA CON INGENIERÍA DE TEJIDOS.

Austria Josue¹, Severiano Everardo¹, Morales-Corona Juan¹, Olayo Roberto¹,

¹Universidad Autónoma Metropolitana- jmor@xanum.uam.mx;

Las técnicas de ortopedia reconstructiva actuales no ofrecen una solución plenamente satisfactoria al enorme problema de salud pública que atienden. La ingeniería de tejidos propone conjuntar la experiencia de las ingenierías y de las ciencias biológicas y de la salud para crear prótesis funcionales, biomiméticas y degradables que combinen las ventajas de los implantes artificiales tradicionales y de los trasplantes de órganos y tejidos vivos. La idea principal es diseñar un andamio capaz de soportar y guiar la formación de la matriz extracelular e inducir la regeneración de tejido en tres dimensiones mediante el uso de materiales con una porosidad interconectada que permita la adecuada circulación de nutrientes y productos de desecho. Se presenta un conjunto andamios producidos de materiales compuestos (Polímeros naturales, artificiales y biocerámicas) con potencial uso en remplazo óseo, basado en un combinando las técnicas de electrohilado (electrospinning), electrodispersión (electrospraying), polimerización por plasma y liofilización buscando la creación de un soporte que posea buena osteoconductividad y osteointegración.

TEM-O-05

ESTUDIO MECANÍSTICO BÁSICO DE LA DEGRADACIÓN DE FORMULACIONES PLASTIFICADAS DE PVC ESTABILIZADAS CON ESTEARATOS DE CALCIO Y/O DE ZINC

González-Ortiz Luis Javier¹, Arellano Martín¹, Sánchez-Peña María Judith¹, Contreras Ruiz Velasco Francisco Javier¹,

¹Universidad de Guadalajara- ljglez@yahoo.com.mx;

El poli(cloruro de vinilo) (PVC) es generalmente degradado durante el procesamiento, produciendo entre otros efectos indeseables, la generación de secuencias poliélicas en las cadenas poliméricas; ello produce un cambio en el color del material. Además, dichos polienos son altamente reactivos, y pueden formar tanto cadenas poliméricas entrecruzadas, como moléculas de bajo peso molecular (reacciones secundarias). En tales condiciones, el presente trabajo evalúa la evolución de la concentración de los polienos ($7 < n < 20$), formados durante un proceso de calentamiento isotérmico a 150°C, así como los cambios en la MWD, generados por dicho proceso. El estudio fue realizado en 24 formulaciones plastificadas de PVC (50 phr de di(2-etil hexil) ftalato y 5 phr de aceite epoxidado de soya), las cuales fueron preparadas con diferentes contenidos totales de mezcla estabilizante (0.25, 0.50, 1.0 o 2.0 phr), manteniendo alguna de las relaciones másicas estearato de calcio/estearato de zinc siguientes: 0.0/1.0, 0.2/0.8, 0.4/0.6, 0.6/0.4, 0.8/0.2, 1.0/0.0. Los resultados experimentales evidenciaron la utilidad de clasificar las formulaciones estudiadas en los grupos siguientes: (a) carentes de calcio, (b) carentes de zinc, (c) ricas en zinc y, (d) ricas en calcio. En las formulaciones carentes de calcio, la ocurrencia de reacciones secundarias fue notoria, provocando poca acumulación de polienos y cambios considerables en las MWDs. En contraparte, en las formulaciones carentes de zinc, la importancia relativa de las reacciones secundarias fue mucho menor, conllevando a acumulaciones de polienos comparativamente mayores. El comportamiento de las formulaciones ricas en zinc, aunque complejo, fue explicado a partir del mostrado por las formulaciones carentes de calcio; circunstancia equivalente ocurrió con las formulaciones ricas en calcio.

TEM-O-06

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE DESCOMPOSICIÓN NO-ISOTÉRMICA DE AZODICARBONAMIDA EN POLIETILENO MEDIANTE UN REÓMETRO CAPILAR

Robledo-Ortiz Jorge R.¹, Moscoso-Sánchez Francisco J.¹, López-Bañuelos Rubén H.¹, Ortega-Gudiño Pedro¹, González-Núñez Rubén¹, Rodrigue Denis²,

¹Universidad de Guadalajara- robledo_jorge@hotmail.com; ²Université Laval- ;

Se obtuvieron datos cinéticos de la descomposición térmica de azodicarbonamida (ACA) en distintos polietilenos comerciales mediante un reómetro capilar Rosand Rh-2000. Los datos de presión y tiempo fueron obtenidos en una de las cámaras cilíndricas del reómetro mediante un transductor de presión de 10,000psi. El dado capilar fue reemplazado por un dado sin perforación con el fin de establecer un sistema cerrado. Las pruebas fueron realizadas a distintas temperaturas finales (180, 190, 200 y 210°C) partiendo siempre de una temperatura inicial de 140°C. Se realizaron distintos tipos de pruebas, una prueba con polietileno puro para determinar la presión debida al cambio de densidad del polímero con la temperatura y pruebas de descomposición con mezclas de polietileno con 0.5% de ACA en peso con y sin 0.1% de ZnO como catalizador. En todas las pruebas el material se confino mediante uno de los pistones del reómetro a un volumen constante. La presión debida a los gases de la descomposición fue determinada por la diferencia entre la presión debida al cambio de densidad del polímero y la presión de las pruebas con azodicarbonamida. Se calcularon parámetros cinéticos correspondientes a un modelo auto-catalítico.

TEM-O-07

NUEVAS TÉCNICAS Y APLICACIONES PARA LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MEDIANTE ANÁLISIS TÉRMICO

Dominguez Miguel Angel¹,

¹Ta Instrumentes - Watters Llc- mdominguez@tainstruments.com;

BIO-C-01

EFFECTO DEL PH EN LA LIBERACIÓN CONTROLADA DE TEOFILINA A PARTIR DE HIDROGELES DE REDES INTERPENETRADAS FORMADAS POR POLI(ACRILAMIDA) Y POLI(ÁCIDO--GLUTÁMICO)

Real Felix Denisse¹, Rodríguez Félix Dora Evelia¹, Castillo-Ortega María Mónica¹,

¹Universidad de Sonora- denissereal@gmail.com;

Tomando en consideración las buenas propiedades de hinchamiento de la poli(acrilamida), así como las propiedades de biodegradabilidad y biocompatibilidad del biopolímero poli(ácido--glutámico) obtenido mediante el cultivo de la bacteria *Bacillus licheniformis*; se llevó a cabo la preparación de hidrogeles de redes interpenetradas (IPNs) de PAAm/-PGA con diferentes proporciones molares para analizar el efecto de la composición de las IPNs sobre la cinética de liberación de teofilina, fármaco ampliamente utilizado en el tratamiento del asma bronquial, el cual en los últimos 15 años ha tenido gran atención en el desarrollo de sistemas de liberación controlada, con la finalidad de disminuir los efectos tóxicos y mejorar la eficiencia terapéutica del fármaco. Los hidrogeles también son llamados “materiales inteligente”, por su sensibilidad ante diferentes cambios ambientales, tales como el pH. En este trabajo se analizó el efecto del pH en la cinética de liberación de teofilina a partir de las IPNs, debido a la importancia de este factor en sistemas fisiológicos, biológicos y químicos. Se hicieron dos determinaciones, a pH 3 y a pH 7.4, la concentración de fármaco liberada se determinó mediante espectroscopía de UV-vis, extrapolando los valores de absorbancia en una curva de calibración previamente realizada. El estudio mostró un aumento en la liberación de teofilina al paso del tiempo al igual que se presentó un aumento al incrementar el pH a 7.4. El estudio también mostró un aumento en la liberación, en los hidrogeles donde la cantidad de -PGA dentro de las IPNs era mayor.

BIO-C-02

EFEECTO DEL PH EN LA LIBERACION CONTROLADA DE AMOXICILIDA A PARTIR DE REDES SEMI-INTERPENETRADAS FORMADAS POR POLI (ACRILAMIDA) Y POLI (ACIDO--GLUTAMICO).

Perez Martinez Cinthia Jhovanna¹,

¹Universidad de Sonora- jhoviss_martinez@hotmail.com;

Una de las principales aplicaciones de los hidrogeles poliméricos es la liberación controlada de medicamentos, debido a su capacidad de estímulo frente a determinadas condiciones fisiológicas, así como sus propiedades físicas tales como grado de hidratación, porosidad y densidad de entrecruzamiento. Los sistemas de redes semi-interpenetradas (semi-IPNs) combinan las propiedades de dos polímeros obteniendo un material de mejores características.

Los hidrogeles de Poliacrilamida (PAAm) presentan excelentes propiedades de hinchamiento, y el poli(ácido--glutámico) (-PGA), es un biopolímero, producido por especies del género *Bacillus*, el cual se obtiene por un método biológico lo que le confiere al hidrogel mejores características de biocompatibilidad y biodegradabilidad, una vez obtenido el -PGA, se purifica y se lleva a cabo la síntesis de redes semi-IPNs de PAAm/ -PGA. Se incorpora la amoxicilina en los hidrogeles sintetizados y posteriormente se estudia el efecto del pH sobre la cinética de liberación, este procedimiento se lleva a cabo sumergiendo las muestras del hidrogel cargadas con el fármaco en una solución buffer con pH 3 y 7.4, manteniendo una temperatura constante de 37 °C, la concentración de amoxicilina que está siendo liberada, se determina mediante métodos espectroscópicos de UV-vis.

En este estudio se observó un aumento en la liberación de amoxicilina al paso del tiempo, así como al aumentar el pH de 3 a 7.4. El análisis también mostró una mayor liberación, en los hidrogeles donde la cantidad de -PGA dentro de las redes semi-IPNs era mayor

BIO-C-03

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES DE REDES INTERPENETRADAS SENSIBLES A TEMPERATURA Y PH FORMADAS POR POLI(ACRILAMIDA) Y POLI(ÁCIDO-GAMMA-GLUTÁMICO)

Rodríguez Félix Dora Evelia¹, Castillo-Ortega María Mónica¹, Romero Garcia Jorge², Ledezma Antonio²,

¹Universidad de Sonora- dora@polimeros.uson.mx;²Centro de Investigación en Química Aplicada- ;

Los hidrogeles poliméricos constan de redes poliméricas entrecruzadas hinchadas en agua o fluidos biológicos. Se caracterizan por su sensibilidad a estímulos por lo que son capaces de responder a ciertos cambios ambientales tales como pH y temperatura. Con base en estas propiedades, los hidrogeles poliméricos han sido objeto de estudio para la obtención de materiales con aplicación en campos de biotecnología, medicina, farmacia, entre otros[1-5]. En este sentido se ha realizado investigación donde se combinan las sensibilidades del pH y la temperatura, mediante la formación de redes poliméricas interpenetradas[3].

La poliacrilamida (PAAm) es uno de los principales polímeros estudiados en este tipo de sistemas, debido a que presenta buenas propiedades de hinchamiento[6,7]. Por otra parte, el poli(ácido--glutámico) (-PGA) es un biopolímero obtenido por un método biológico, el cual posee buenas propiedades de hinchamiento, así como biocompatibilidad y biodegradabilidad[8,9].

Con base en lo anterior, en este trabajo se presentará la síntesis de redes interpenetradas basadas en poli(acrilamida) y poli(ácido-gamma-glutámico), así como el estudio del efecto del pH y temperatura sobre sus propiedades de hinchamiento.

Las IPNs de PAAm-gammaPGA fueron sintetizadas mediante el método secuencial. Para la realización de las cinéticas de hinchamiento los geles fueron sumergidos en solución acuosa, y se pesaron continuamente en intervalos de 10 minutos hasta llegar al equilibrio de hinchamiento.

Los hidrogeles estudiados presentaron un incremento en la capacidad de hinchamiento relacionado con el incremento de la temperatura y pH del medio de hinchamiento.

Referencias:

- [1] Y. E. Shapiro, J. of colloid and interface science 212, 453 (1999)
- [2] L. I. Valuev, Polymer Science series A 37/5, 511-514 (1995)
- [3] H. S. Shin, J. of Applied Polymer Science 69, 479-486 (1998)
- [4] N. Kayaman, J. of Applied Polymer Science 67, 805-814 (1998)
- [5] J. Woo, Journal of Applied Polymer Science 73, 113 (1999)
- [6] L. Liang, Journal of Membrane Science 106, 167-182 (1993)
- [7] T. Aoki, Macromolecules 27, 947-952
- [8] R.A. Gross, Biotechnological Polymers, Ed. Technomic Publishing Co., 1993
- [9] M. Kunioka, J. of Env. Polymer Degradation 4/2, (1996)
- [10] D. González, J. of Polymer Science: Part A, 34, 2019 (1996)

BIO-C-04

ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES FISICOQUIMICAS EN HIDROGELES DE QUITOSANA/HEXAMETAFOSFATO DE SODIO

Becerra Fausto¹, Sánchez Díaz Juan Carlos¹, Ortega-Gudiño Pedro¹, González-Álvarez Alejandro¹, Martínez Ruvalcaba Agustín¹,

¹Universidad de Guadalajara- fbecerrabracamontes@gmail.com;

Redes poliméricas entrecruzadas iónicamente compuestas de quitosana y hexametáfosfato de sodio (SHMP) fueron preparadas para estudiar sus interacciones, fisicoquímicas y cinética de hinchamiento. Los hidrogeles de quitosana/SHMP fueron sintetizados en solución acuosa de ácido acético al (2% v/v). Fueron determinadas las constantes de ionización (pK_a) del SHMP por titulación potenciométrica. Los resultados indican que el SHMP se hidroliza en medio ácido y forma ortofosfato y trimetáfosfato. Fue investigado el grado de entrecruzamiento iónico a través de las interacciones electrostáticas entre la quitosana y el SHMP por titulación turbidimétrica. Los resultados indican que la interacción electrostática entre los grupos amino unidos a la cadena polimérica de la quitosana y los grupos aniónicos del SHMP son dependientes del pH del medio de hinchamiento. Fue estudiada la cinética de hinchamiento a diferentes pHs y fortaleza iónica del medio de hinchamiento. Los resultados indican mayor capacidad de hinchamiento en medio neutro y menor capacidad de hinchamiento en medio básico, por otro lado, la capacidad de hinchamiento aumenta cuando la fortaleza iónica disminuye.

BIO-C-05

RELAJACIONES MECÁNICAS Y DIELECTRICAS EN BIONANOCOMPUESTOS CON MATRIZ DE QUITOSANO Y NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Gonzalez Campos Janett Betzabe¹, Prokhorov Evgen², Luna Bárcenas J. Gabriel²,

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Ipn-Unidad Queretaro- ;²Investigación y de Estudios Avanzados del Ipn-Unidad Queretaro- gluna@qro.cinvestav.mx;

A través de las técnicas de espectroscopia de impedancia eléctrica y análisis dinámico mecánico se ha analizado la dinámica molecular de bionanocompuestos de matriz de quitosano (CTS) con nanopartículas de plata (AgNP's) desde 30 hasta 300°C. Las relajaciones tipo alfa y sigma de baja frecuencia pueden observarse una vez realizado un análisis detallado de los datos experimentales. Este incluye: 1) la eliminación de efectos por polarización interfacial y de contactos, 2) la corrección de conductividad de corriente directa (dc) intrínseca del material, y 3) la obtención de condiciones de mínima humedad. La relajación tipo alfa relacionada con la transición vítrea en polímeros se hace evidente en el intervalo de temperatura de 30 a 70°C para contenidos de humedad menores a 3%. La dinámica molecular de la relajación tipo alfa es fuertemente dependiente del contenido de humedad así como del porcentaje en peso de AgNP's al observarse un efecto plastificante del agua y un corrimiento hacia temperaturas menores al incrementar el contenido de nanopartículas de plata. La presencia de nanopartículas de plata induce un incremento de la conductividad en dos órdenes de magnitud con la adición de AgNP's así como una mayor estabilidad térmica a la matriz. La interacción de las nanopartículas de plata se da a través de enlaces con los grupos OH, NH₂, CO.NH₂ y C-O-C del quitosano observable a través del análisis por espectroscopia de infrarrojo al presentarse una evidente redistribución de las bandas de vibración de estos grupos. Esta interacción afecta de manera significativa la dinámica molecular del quitosano originando cambios importantes en los procesos de relajación del quitosano puro.

BIO-C-06

ESTUDIO TEORICO EXPERIMENTAL PRELIMINAR DEL PROCESO ISISA (ICE SEGREGATION INDUCED SELF-ASSEMBLY)

Quintero Ortega Iraís Amaranta¹, Robles García Diana Nallely², García Carvajal Zaira Yunuen³, Luna Bárcenas J. Gabriel³,

¹*Cinvestav-Unidad Querétaro- iago@yahoo.com;* ²*Instituto Tecnológico de Saltillo- ;* ³*Cinvestav-Unidad Querétaro- ;*

Los scaffolds son usados tanto en el área de ingeniería de tejidos como en la liberación controlada de fármacos. Pueden ser preparados por diversas técnicas y dependiendo de la técnica se obtienen materiales con diferentes características. Un aspecto esencial en su diseño y preparación es que posean una estructura altamente porosa e interconectada. Los materiales más usados son los polímeros. Se pueden preparar scaffolds porosos por un proceso criogénico altamente versátil y biocompatible, el proceso ISISA (Ice-Segregation Induced Self-Assembly). El proceso consiste en el congelado unidireccional y posterior descongelado (por fusión o liofilización) de precursores de alto o bajo peso molecular que forman una solución, o sistemas coloidales en suspensión acuosa o inclusive un hidrogel. Este proceso, representa una tecnología novedosa ya que permite la preparación de scaffolds con una gran variedad de morfologías así como también con un excelente control estructural tanto en escala micro como nanométrica. Con este proceso se pueden preparar materiales inteligentes que pueden ser utilizados en una gran variedad de aplicaciones en el campo de la biotecnología y de la biomedicina. Recientemente ha sido estudiado experimentalmente para conocer el efecto de las variables del proceso (velocidad de inmersión, principalmente) en la morfología de las estructuras resultantes. Sin embargo no ha sido estudiado desde el punto de vista teórico por lo que resulta interesante el tener un modelo matemático que nos ayude a conocer la relación entre las variables de proceso y la morfología del material obtenido. En este trabajo se presenta un modelo preliminar del proceso ISISA.

BIO-C-07

GELIFICACIÓN IÓNICA DE PECTINA DE BAJO GRADO DE ESTERIFICACIÓN EXTRAÍDA DE GARBANZO

Urias-Orona Vania¹, Lizardi-Mendoza Jaime¹, Carvajal-Millan Elizabeth¹, Martínez-López Ana Luisa¹, Rascón-Chu Agustín¹,

¹*Ciad- arascon@ciad.mx;*

Se extrajo pectina de cascarilla de garbanzo por medio de un proceso ácido utilizando ácido cítrico. La pectina extraída presentó un 67% de ácido galacturónico, un 33% de azúcares neutros, un grado de esterificación del 41%, una viscosidad intrínseca de 374 mL/g y un peso molecular de 670 kDa. El comportamiento de gelificación fue estudiado por medio de reología dinámica oscilatoria de baja deformación utilizando dos relaciones molares $RM = [Ca^{2+}] / [pectina]$ ($RM = 0.67$ y 1.0) y una concentración fija de pectina (10 g/L). La evolución del módulo de almacenamiento (G') y del módulo de pérdida (G'') en función del tiempo reveló la formación de un gel. El tiempo de gelificación de la pectina (T_g) disminuyó de 9 a 2 minutos y el valor de G' en los geles aumentó de 12 a 30 Pa cuando la RM cambió de 0.67 a 1.0. La gelificación de pectina de bajo grado de esterificación extraída de cascarilla de garbanzo no había sido reportada anteriormente. Los resultados sugieren un gran potencial de aplicación de esta pectina como agente texturizante y agente de encapsulación.

BIO-C-08

GELES COVALENTES DE ARABINOXILANOS DE MAÍZ INDUCIDOS POR UNA LACASA: CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS Y ESTRUCTURALES

Berlanga-Reyes Claudia¹, Lizardi-Mendoza Jaime¹, Carvajal-Millan Elizabeth¹, Rascón-Chu Agustín¹, Márquez-Escalante Jorge¹,

¹Ciad- ecarvajal@ciad.mx;

El propósito de este estudio fue evaluar la capacidad de gelificación de los arabinosilanos (AX) ferulados extraídos de pericarpio de maíz y estudiar las características reológicas y estructurales de los geles. La gelificación de los AX se llevó a cabo por vía enzimática utilizando una lacasa. Los geles de AX al 2.5 % (p/v) presentaron un contenido de uniones covalentes (dímeros, di-AF y trímeros, tri-AF) de ácido ferúlico de 0.03 y 0.015 µg/mg AX respectivamente, y un módulo de almacenamiento (G') de 11 Pa. Al aumentar la concentración de AX en el gel a 3.5 % (p/v) el contenido en di-AF y tri-AF no cambió a pesar de que el valor de G' del gel incrementó a 20 Pa. La estructura del gel también cambió al aumentar la concentración de AX. El valor de la distancia entre dos puntos de unión (Mc), la densidad de puntos de unión (c) y el tamaño de poro (λ) en el gel de AX al 2.5 % (p/v) fue de 31 x10³ g/mol, 49 x10⁻⁶ mol/cm³ y 80 nm, respectivamente. En el gel de AX al 3.5 % (p/v) los valores de Mc, c y λ fue de 20 x 10³ g/mol, 75 x 10⁻⁶ mol/cm³ y 48 nm, respectivamente. Este resultado podría ser atribuido a la formación de estructuras de unión de ácido ferúlico (formas isoméricas de di-AF, tri-AF o superiores) aún no cuantificables y/o a una mayor contribución de las interacciones físicas entre las cadenas de AX a la estructura del gel de AX.

BIO-C-09

ESTUDIO CINETICO DE LA INCORPORACION DE AMINAS EN POLIESTERES ALIFATICOS PARA OBTENER NUEVOS POLIMEROS BIODEGRADABLES

Sandoval Hugo¹, Diaz Francisco¹, Martínez Antonio¹,

¹Universidad de Guanajuato- richa@quijote.ugto.mx;

En este trabajo se reporta el estudio cinético para la obtención de poli-caprolactona (PCL) mediante polimerización por apertura de anillo (ROP, por sus siglas en inglés), en presencia de aminas alifáticas. Se probaron aminas alifáticas de diferente longitud de cadena, para estudiar el efecto de ésta en la cinética de polimerización

BIO-C-10

CHEMO-ENZYMATIC SYNTHESSES OF POLYESTER-URETHANES

Barrera-Rivera Karla A.¹, Marcos-Fernandez Angel², Martinez-Richa Antonio¹,

¹Departamento de Química Universidad de Guanajuato- richa@quijote.ugto.mx; ²Departamento de Química y Tecnología de Elastómeros, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (csic)- ;

The enzymatic synthesis of ω - telechelic polycaprolactone diols (HOPCLOH) and triblock copolymers was studied. Synthesis of α,ω - telechelic PCL diols was achieved by enzymatic ring opening polymerization with *Yarrowia lipolytica* lipase immobilized on a macroporous resin Lewatit VP OC 1026, and using diethyleneglycol and polyethyleneglycol as initiators. Biodegradable linear poly ester-urethanes were prepared from synthesized PCL diols and hexamethylenediisocyanate (HDI). Depending on the length of PCL in HOPCLOH, the polymers were amorphous or semicrystalline. Measured mechanical properties strongly depend upon the degree of crystallinity of HOPCLOH.

BIO-C-11

OBTENCIÓN DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES BASADOS EN ISOSORBIDE

Vega Morales Julio Cesar¹, Barrera-Rivera Karla A.¹, Martinez-Richa Antonio¹,

¹Departamento de Química. Universidad de Guanajuato- richa@quijote.ugto.mx;

En el presente trabajo se describe la síntesis biocatalítica de polímeros anfifílicos basados en ϵ -caprolactona e isosorbide como grupo terminal. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en tolueno con lipasa de *Yarrowia lipolytica* (YLL) inmovilizada en una resina comercial macroporosa y con la lipasa inmovilizada comercial Novozymes (N435) a 60, 70 y 80 °C. El análisis estructural por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ¹H y ¹³C mostró que existe la formación de al menos cuatro especies poliméricas. Mediante espectroscopía de infrarrojo se comprobó la inserción del isosorbide a la cadena polimérica. Se obtuvieron pesos moleculares en el rango de 1112-1792 y rendimientos de 36-79 %.

BIO-C-12

ESTUDIO DE LIBERACIÓN DE UN FÁRMACO EN GELES DE POLI (ÁCIDO ACRÍLICO) / METIL CELULOSA

Antonio-Cruz Rocio¹, Torres-Delgado Brenda Alejandra¹, Mendoza-Martínez Ana María¹, Chávez-Cinco María Yolanda¹, Purata Pérez Nora Alicia²,

¹Instituto Tecnológico de Ciudad Madero- rantonio70@yahoo.com; ²Instituto Tecnológico de Villahermosa- ;

Se realizó un estudio en geles en forma de película o matriz poliméricas, el cual comprende la elaboración y evaluación del gel que es utilizado para la liberación de un fármaco, por absorción de la superficie de contacto. Se prepararon geles basado en poli (ácido acrílico) (PAA) y metil celulosa (MC) para su evaluación en la liberación de un fármaco (Ketoprofeno). Se realizaron tres relaciones diferentes de PAA/MC (25/75, 50/50 y 75/25), la síntesis de los geles se realizó en un reactor de 3 bocas a 80°C por espacio de 3 horas bajo una atmósfera inerte y agitación constante. La polimerización de PAA fue realizada por radicales libres utilizando como iniciador persulfato de potasio (KPS) y como agentes de entrecruzamiento al glutaraldehído (GA) y la N, N metilen-bis-acrilamida (MBA). Después de la síntesis, los geles PAA/MC se cargaron con ketoprofeno (KTP) por hinchamiento, en una solución de KTP, el KTP (50mg/mL) se disolvió en una solución de etanol-agua (1:1); y se obtuvieron geles cargados con 1 a 5% de KTP relativo a sus componentes macromoleculares. Además, es posible manipular la cantidad del fármaco que se desea cargar a los geles conociendo el % de hinchamiento del gel en la solución del fármaco, la mejor manera de cargar el fármaco a éstos geles fue por hinchamiento de películas de geles en solución del fármaco. Los geles cargados se caracterizaron mediante el análisis FTIR (Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier) utilizando el método de pastilla de KBr; estos espectros mostraron los picos característicos de todos los materiales utilizados en este sistema; PAA, MC y KTP. La liberación del fármaco para los geles cargados por hinchamiento se realizó con un pH 7 a tres temperaturas (35, 37 y 39°C); la concentración del KTP liberado se monitoreó por espectroscopia de UV-visible. Se obtuvieron buenos resultados de liberación para estos nuevos geles de PAA/MC a las temperaturas de 35, 37 y 39°C, observándose que la cantidad de KTP liberada es mejor a 35°C. Por otro lado, los mejores resultados de liberación son para los geles que contiene mayor cantidad de PAA, debido a que presentó mayor absorción de fármaco durante la incorporación del mismo. Las pruebas preliminares se llevaron a cabo por medio del hinchamiento de los geles, de los cuales, los que contenían mayor cantidad de PAA (75PAA/25MC) presentan mejor perfil para el hinchamiento hasta 498%, ya que éstos se hincharon en mayor porcentaje a diferencia de los otros geles que contenían mayor cantidad de MC.

BIO-C-13

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN BIOPOLÍMERO DE QUITOSANO-XANTANA

Antonio-Cruz Rocio¹, Cruz-Maldonado Carolina¹, Mendoza-Martínez Ana María¹, Zavala-Arce Rosa Elvira², García-Gaitán Beatriz²,

¹Instituto Tecnológico de Ciudad Madero- rantonio70@yahoo.com; ²Instituto Tecnológico de Toluca - ;

Se sintetizó un hidrogel a partir de los biopolímeros de quitosano y xantana variando las cantidades de ambos polímeros dentro de la red. Las relaciones Quitosano/Xantana estudiadas fueron 75/25, 67/33 y 50/50 respectivamente. Con la finalidad de mejorar las propiedades del quitosano en cuanto a su resistencia a medios ácidos, se llevaron a cabo reacciones de entrecruzamiento de los hidrogeles Q/X empleando glutaraldehído y ácido clorhídrico como catalizador, variando las concentraciones de cada uno al 0.5, 1 y 5% w/w, sobre el total de la muestra. Las reacciones se llevaron a cabo a 70° C por 3 horas, en atmósfera inerte. Se realizaron análisis de los materiales mediante espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier acoplado con ATR, en los cuales se muestran las bandas características de cada uno de los materiales, presentes en la red, así como nuevas interacciones correspondientes a la reacción de entrecruzamiento con el glutaraldehído, como lo son los cambios significativos en las bandas correspondientes a los enlaces C-H y aquellas alrededor de los 1600-1650 cm⁻¹ y que pueden ser atribuidas a los enlaces C=N, correspondientes a los grupos imino, producto del entrecruzamiento del quitosano con el GA. Determinaciones de los porcentajes de la fracción de agua arrojan valores altos entre el 98 y 99%, siendo la relación que presentó los mayores porcentajes la de 50/50, y aquellas con la concentración de GA de 5%, esto debido a la gran cantidad de grupos hidroxilo libres presentes en el hidrogel y correspondientes principalmente a la xantana.

BIO-C-14

CROSSLINKED HA-PVA CRYOGELS WITH MACROPOROUS AND 3D STRUCTURES FOR TISSUE ENGINEERING APPLICATIONS

García Carvajal Zaira Yunuen¹, Fonseca García Abril¹, Velasquillo María Cristina², Gómez Ricardo², Luna Bárcenas J. Gabriel³, García-Gaitán Beatriz⁴,

¹Cinvestav-Unidad Querétaro- zaira.yunuen@gmail.com; ²Instituto Nacional de Rehabilitación (inr)- ; ³Cinvestav-Unidad Querétaro- ; ⁴Instituto Tecnológico de Toluca, Depto. Ingeniería Ambiental- ;

The fields of tissue engineering and regenerative medicine aim at promoting the regeneration of tissues or replacing failing or malfunctioning organs, by means of combining a scaffold/support material, adequate cells and bioactive molecules. Different materials have been proposed to be used as both three-dimensional porous scaffolds and hydrogel matrices for distinct tissue engineering strategies. Among them, polymers of natural origin like hyaluronic acid (HA) are one of the most attractive options, mainly due to their similarities with the extracellular matrix (ECM), chemical versatility as well as typically good biological performance. The synthesis of 3D scaffolds with high porosity may enhance their application to tissue engineering. In this research work, the development of HA-PVA scaffolds with aligned macroporous and 3D structures were obtained by a cryogenic process: ISISA (Ice Segregation Induced Self Assembly). To provide adequate mechanical properties to cryogels a poly(vinyl) alcohol (PVA) was incorporated into the HA solutions. A crosslinking strategy targeting the alcohol groups in HA and PVA, via glutaraldehyde, epichlorohydrin and ethylene glycol diglycidyl ether crosslinker was investigated prior to ISISA process. The resulting crosslinked HA-PVA cryogels present a 3D networks with aligned porosity and pores diameters ranging from 6 to 9 μ m. The HA-PVA weight loss observed for these samples after 72 h in PBS to ca. 70-80% erosion. Finally crosslinked HA-PVA cryogels were seeded with osteoblast and cartilage cells indicating a good compatibility.

BIO-C-15

PHYSICAL BIOFILMS OF CHITOSAN GELATION BY ENZYMATIC HYDROLYSIS OF UREA FOR SKIN SUBSTITUTES

García Carvajal Zaira Yunuen¹, Serrato Ricardo¹, García Ricardo², Velasquillo María Cristina², Luna Bárcenas J. Gabriel³, García-Gaitán Beatriz⁴, Villaseñor-Ortega Francisco⁵,

¹Cinvestav-Unidad Querétaro- zaira.yunuen@gmail.com; ²Instituto Nacional de Rehabilitación (inr)- ; ³Cinvestatav-Unidad Querétaro- ; ⁴Instituto Tecnológico de Toluca, Depto. Ingeniería Ambiental- ; ⁵Instituto Tecnológico de Celaya- ;

A common application of tissue engineering is for the treatment of burn injuries. These cause loss of the skin's integrity, massive fluids loss and microbial invasion. Tissue engineering of skin would be applicable to ensure adequate coverage in reconstructive surgery. Skin cells can regenerate and repair themselves in many instances, but deep second-degree (partial thickness) or third-degree (full thickness) burns have a decreased capacity for regeneration of tissue and can lose this capacity altogether. Skin substitutes are currently optimized for clinical as well as fundamental applications. The present work describes the synthesis of hydrogels (as biofilms) by chitosan gelation. Uniform neutralization of chitosan solutions with ammonia generated in situ from enzymatic hydrolysis of urea is shown to produce pH-induced hydrogels. The prepared biofilms were tested in vitro studies to demonstrate biocompatibility and correct keratinocytes cell differentiation. These substitutes could also serve as in vitro models for better understanding of the immunological response and healing mechanism in human skin and as a therapeutic option for the treatment of burn patients or chronic wounds.

BIO-C-16

BIOFILMS DE HA-PVA ENTRECruzADOS Y SU APLICACIÓN COMO MATRIZ DE REGENERACIÓN DE TEJIDO EPITELIAL DE CÉRVIX Y COMO TRATAMIENTO ANTICANCEROSO EN CASOS DE CÁNCER CÉRVICO UTERINO.

García Carvajal Zaira Yunuen¹, García-Gaitán Beatriz², Jave Luis³, Aguilar Adriana³, Luna Bárcenas J. Gabriel⁴, Díaz Blancas Vianney⁵, Dadó Lujano Iris⁵, Ramos Alma L.³,

¹Cinvestav-Unidad Querétaro- zaira.yunuen@gmail.com; ²Instituto Tecnológico de Toluca- ; ³Cibo-Imss- ; ⁴Cinvestatav-Unidad Querétaro- ; ⁵Instituto Tecnológico de Celaya- ;

En México se estima que durante los últimos 15 años hubo más de 62 mil fallecimientos por cáncer cérvico-uterino, pese a la existencia desde hace 24 años de un programa nacional de detección oportuna de cáncer cervical por lo que se hace de interés social y de salud en el país contar con diferentes alternativas en el tratamiento del cáncer cérvico-uterino. Con los avances científicos de la Medicina Regenerativa y la Ingeniería Tisular se hace posible el diseño de biomateriales que sean capaces de mimetizar el tejido epitelial de cérvix y así tratar de regenerarlo. El diseño no sólo dependerá de lo parecido que sea el biomaterial al tejido humano, sino también lo optimizado que este el material para desarrollar funciones específicas (tales como la diferenciación y proliferación celular, y en particular el control en la liberación de sustancias bioactivas como lo es un agente anticanceroso). El objetivo principal del presente trabajo de investigación es el desarrollo de un biomaterial que trate de mimetizar a la matriz extracelular de las células epiteliales de cérvix y en un futuro poder incorporar un agente anticanceroso. En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización fisicoquímica de biofilms a base de ácido hialurónico (HA) y alcohol polivinílico (PVA) entrecruzados con tres agentes químicos: glutaraldehído, epíclorhidrina y etilen glicol diglicidil éter para la regeneración del tejido epitelial de cérvix. Los biofilms de HA-PVA sintetizados fueron probados usando diferentes células cervicales cancerosas humanas.

BIO-C-17

SCAFFOLDS DE ALCOHOL POLIVINÍLICO- QUITOSANO - NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS Y CON NANOPARTICULAS DE HIDROXIAPATITA EMBEBIDAS PARA SU APLICACIÓN EN REGENERACIÓN ÓSEA.

Fonseca García Abril¹, García Carvajal Zaira Yunuen¹, Luna Bárcenas J. Gabriel¹, Gutierrez Perez Maria C.², del Monte Muñoz de la Peña Francisco², Terrones Mauricio³,

¹Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional- afonseca@qro.cinvestav.mx; ²Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (icmm-Csic)- ; ³Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica- ;

Los biocomposites formados por nanotubos de carbono multipared (MWCNT) y polímeros han atraído rápidamente la atención debido a la gran variedad de aplicaciones que presentan. Actualmente están siendo ampliamente estudiados para aplicaciones biomédicas, en especial, como scaffolds (andamios, andamiajes) para la regeneración de tejidos. Recientemente se han usado sistemas de polímero-MWCNT e hidroxiapatita (HAC, HAP o HA) para su uso en regeneración ósea. La HAP es usada en medicina como un material aprobado en su forma porosa como relleno granular para cavidades de huesos (en cirugía ortopédica, odontológica y facial). Sin embargo, preparar sistemas heterogéneos de MWCNT- polímero-HAP y con características adecuadas para su uso como scaffolds (porosos, tridimensionales e interconectados) es todo un reto.

En este trabajo se reporta la preparación de un scaffold de alcohol polivinílico (PVA) y quitosano (Q), embebido con nanopartículas de hidroxiapatita (nHA) y MWCNT funcionalizados con oxígeno y nitrógeno (COxMWNTs y CNxMWNTs, respectivamente). Los scaffolds fueron preparados mediante un proceso criogénico, la metodología ISISA (Ice Segregation Induced Self-Assembly). Los scaffolds resultantes fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X, y espectroscopia raman.

BIO-C-18

EFFECTO DE DIFERENTES TRATAMIENTOS DE ACTIVACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE MEMBRANAS HECHAS DE QUITOSANA Y ÁCIDO GLUTÁRICO

García Arellano Ana Gabriela¹, Ramos Quirarte Juan¹, Rangel Salas Irma Idalia², Turrado Saucedo José¹, González Cruz Ricardo¹,

¹Universidad de Guadalajara- ricagcruz@gmail.com; ²Universidad Juárez Autónoma de Tabasco- ;

La quitosana es uno de los biopolímeros más abundantes en la naturaleza y muy versátil para utilizarse en diversas aplicaciones, entre ellas la formación de membranas. En este trabajo se realizaron estudios de las propiedades fisicoquímicas de las membranas hechas en solución acuosa de 1g de quitosana con 1g de ácido glutárico. La función del ácido glutárico fue el de entrecruzar las cadenas poliméricas de la quitosana. Se estudiaron tres modos de activación de la reacción de formación de la amida: temperatura, ultravioleta y tratamiento con plasma frío. El tratamiento a varios tiempos e intensidades de plasma no resultó ser efectivo para las condiciones buscadas. Así mismo, el tratamiento con ultravioleta a diferentes condiciones tampoco resultó ser adecuado. El tratamiento térmico a 100°C aparentemente sí funciona en la formación del grupo amida. Se probaron las condiciones de estabilidad de las membranas en diversos valores de pH.

BIO-C-19

EFFECTO DEL POLIPROPILEN GLICOL DIGLICIL ÉTER EN LAS PROPIEDADES DE DESALACIÓN DE LAS MEMBRANAS DE ACETATO DE CELULOSA

López Ortega Mónica Guadalupe¹, Ramos Quirarte Juan², Rangel Salas Irma Idalia³, Manríquez González Ricardo², González Cruz Ricardo²,

¹Universidad Autonoma de Nayarit- ;²Universidad de Guadalajara- ricagacruz@gmail.com;³Universidad Juárez Autónoma de Tabasco- ;

Hoy en día nos encontramos con un creciente problema: “la escasez de agua para beber”. Nuestro planeta cuenta con grandes cantidades de agua con el único problema de que en su mayoría es agua salada, por lo que nos vemos obligados a mantener una búsqueda constante en la mejora de nuestros procesos de desalación.

Las membranas de acetato de celulosa (ac) presentan una excelente estabilidad química frente a la mayoría de los alcoholes, hidrocarburos, aceites y soluciones acuosas con pH entre 4 y 8. Sin embargo, sus propiedades mecánicas no son las óptimas. En este trabajo se presenta un estudio de los efectos de polipropileno glicol diglicidil éter como entrecruzante de las cadenas de ac con el fin de aumentar la resistencia mecánica de las membranas. La obtención de las membranas se realizó de la siguiente manera: a una solución de 1 g de ac y 60 mL de acetona se le agregaron 50, 100 y 150 µL de polipropileno glicol diglicidil éter y se mezcló durante 2 horas a temperatura ambiente. Posteriormente se vertieron cantidades iguales de la nueva solución a dos cajas Petri y se dejó evaporar el solvente; de esta manera se obtuvieron membranas que se probaron para la desalación de una salmuera de 33000 ppm.

Las membranas con espesor de 95 µm presentan buena resistencia a la ruptura comparadas con las obtenidas solo de ac.

BIO-C-20

APLICACIÓN DE UN HIDROGEL SULFONADO EN LA GERMINACIÓN Y CRECIMIENTO DE LA SEMILLA DE LA MANZANA

Cerpa Gallegos Martha Alejandra¹, Sanz Lopez Ana Esperanza¹, Hajar Estrada Maria Teresa¹, Lara Valencia Vicente Arturo¹, Garcia Enriquez Salvador¹,

¹Centro de Enseñanza Técnica Industrial- cerpag@ceti.mx;

Los hidrogeles son materiales formados por redes poliméricas tridimensionales, cuya principal característica es la capacidad de retener agua en su estructura, es por ello que estos materiales están siendo empleados en múltiples aplicaciones, siendo las más importantes en el área médica y en la agricultura. Así mismo es sabido que en la actualidad, existe la preocupación por el buen manejo de los recursos naturales, por tal motivo los productores preocupados por el entorno ambiental, han buscado rutas alternativas para el cultivo de plantas y frutos, en este sentido los hidrogeles han sido de gran ayuda para la germinación de semillas y para el precultivo de plantas, es por ello que en este trabajo, presentamos la aplicación de los hidrogeles en la germinación de semillas de manzana (*Malus sylvestris* Mill), evaluando los tiempos de germinación con variaciones en las condiciones experimentales, para lograr obtener plantículas desarrolladas que puedan ser transplantadas a campo abierto.

BIO-C-21

EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE UN MONÓMERO EN LA COPOLIMERIZACIÓN INJERTO DE PLUMAS DE POLLO Y HEMA

Flores Hernández Cynthia Graciela¹, Rivera Armenta José Luis¹, Martínez Hernández Ana Laura², Velasco Santos Carlos², de Alva Salazar Hugo Eduardo¹,

*¹División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero-
jlriveraarmenta@yahoo.com;²Instituto Tecnológico de Queretaro-;*

El uso de materiales naturales en los últimos años ha generado un gran interés en la sociedad debido a las características que estos poseen. La queratina es una proteína natural, de larga vida, que posee alta fuerza y baja densidad, se encuentra en diversos apéndices de mamíferos y aves, tales como las uñas, cabello, cuernos o plumas. Un material que se considera un desecho de la industria avícola son las plumas de pollo, las cuales se consideran ricas en queratina y que poseen importantes características como biopolímero. Una forma de modificar las propiedades de las plumas de pollo es a través de reacciones de injerto utilizando monómeros sintéticos. En el presente trabajo se utilizaron barbas y bárbulas de pluma de pollo las cuales fueron injertadas con un monómero sintético con la finalidad de modificar sus propiedades y tratar de encontrarle una aplicación potencial a este tipo de materiales. La copolimerización por injerto las plumas de pollo con Hidroxietilmetacrilato (HEMA), se llevó a cabo mediante un sistema iniciador redox permanganato de potasio (KMnO₄), ácido sulfúrico (H₂SO₄) y ácido málico. Se modificaron concentración de HEMA y tiempos de reacción en 3 niveles. Posteriormente, las muestras de fibra injertada y original se caracterizaron por espectroscopia IR, para observar la modificación química de la estructura de la queratina y la posible reacción que participan en el injerto; su comportamiento térmico se estudio por medio de Análisis Termogravimétrico (TGA) y su morfología mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

BIO-C-22

SÍNTESIS DEL HIDROGEL QUITOSANO-XANTANA ENTRECruzADO CON ETILENGLICOL DIGLICIDIL ÉTER Y SU CARACTERIZACIÓN MEDIANTE FTIR, FRACCIÓN DE AGUA Y SEM

García-Rivas Jose Luis¹, Mejía-Madera Ignacio Daniel¹, Heraz-Segura Aldo¹, García-Gaitán Beatriz¹, Zavala-Arce Rosa Elvira¹,

¹Instituto Tecnológico de Toluca- bgarciag@ittoluca.edu.mx;

El presente trabajo presenta la síntesis de un hidrogel a partir de quitosano (Q) y xantana (X). La relación estequiométrica utilizada de los polisacáridos quitosano y xantana fue de 2:1. La xantana fue entrecruzada en solución acuosa con etilenglicol diglicidil éter (EGDE), la cual posteriormente fue goteada a una solución de quitosano en ácido acético 0.4 M para formar esferas de hidrogel. Posteriormente las esferas fueron también entrecruzadas con EGDE, con esta última reacción se obtuvo finalmente el hidrogel Q-EGDE-X, debido a que la abertura del anillo epóxido del EGDE y la interacción química de los grupos funcionales amino, carboxilo e hidroxilo presentes en los biopolímeros precursores, pueden ocurrir en un medio ácido y básico con temperaturas altas y alrededor de 25 °C, respectivamente. El hidrogel Q-EGDE-X obtenido fue caracterizado mediante: espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) para determinar sus grupos funcionales, la determinación de la fracción de agua y microscopía electrónica de barrido (SEM). Para posteriormente ser evaluado como adsorbente de metales pesados como en soluciones acuosas.

BIO-C-23

SISTEMA BIOQUÍMICO – POLIMÉRICO DE UNA SÍLICE GEL PARA LA INMOVILIZACIÓN COVALENTE DE LA ENZIMA RLAP

Hernández-Moreno Ana-Velia¹, Luna Bárcenas J. Gabriel¹, Villaseñor-Ortega Francisco², Medina-Rivero Emilio³,

¹Cinvestav, Querétaro- ahernandez@qro.cinvestav.mx; ²Instituto Tecnológico de Celaya, Departamento de Bioquímica-; ³Probiomed, S.a. de C.v.- ;

Debido a las propiedades de reversibilidad y los cambios de volumen de los geles poliméricos, existe un interés en desarrollar sistemas de polímeros que se adapten a la respuesta de los cambios bioquímicos de las reacciones enzimáticas, ya que las biomoléculas tienen diferente bio-afinidad. La Leucina aminopeptidasa recombinante (rLAP) es una enzima cuyo gen se obtuvo a partir de la bacteria *Aeromonas proteolytica* expresada en *Escherichia coli* utilizada en los procesos de remoción de metionina N-terminal en las etapas de purificación de proteínas recombinantes humanas de uso farmacéutico. En este trabajo se pretende inmovilizar covalentemente la rLAP soportada en un gel polimérico de sílice, con el objeto de proponer un proceso de remoción continua de metionina N-terminal para la producción de interferones. En la preparación del gel polimérico se empleará como precursor tetraetil ortosilicato (TEOS), HCl como catalizador, etanol y agua. Para activar la sílice gel se utilizará 3-aminopropiltrióxido para la incorporación de los grupos aminos en la superficie del soporte y glutaraldehído para realizar la unión covalente entre los grupos aminos del soporte y los grupos amino superficiales de la enzima formando bases de Schiff. Una vez inmovilizada la enzima se determinará la actividad catalítica empleando L-leucina-p-nitroanilida, como sustrato sintético, a fin de conocer la eficiencia de la rLAP en el soporte de sílice gel.

BIO-C-24

FORMATION OF POLYELECTROLYTE COMPLEX OF REMAZOL BRILLIANT BLUE WITH WATER SOLUBLE CHITOSAN

Navarro-Silva Jesús-Manuel¹, Ovalle-Rodríguez Joel-Orlando², Ramos-De-la-peña Ana-Mayela², Rangel-Rodríguez Adriana-Marisol³, Contreras-Esquivel Juan-Carlos²,

¹Universidad Autónoma de Coahuila- ; ²Universidad Autónoma de Coahuila- coyotefoods@hotmail.com; ³Centro de Investigación en Materiales Avanzados- ;

The water soluble chitosan (WSCh) is a non-toxic polycationic biopolymer able to bind with anionic compounds, such as remazol brilliant blue (RBB). In this work, a study was carried out to test the polycationic capacity of WSCh using RBB by colorimetric method (536 nm). The effect of incubation time (20, 40 and 60 min) and molecular weight (3, 10, 20 and 50 kDa) of WSCh were studied. RBB interacts with all WSCh at the three incubation times; however, the 20 kDa chitosan shows a bigger complex formation with a blue precipitate and a transparent supernatant obtaining by spectrophotometric method. The WSCh is a promising biomaterial for use in food, medicine and textile.

BIO-C-25

PREPARATION AND ENZYMATIC DEGRADATION OF ALCOHOL INSOLUBLE SOLIDS JICAMA CELL WALLS BY POLYSACCHARIDE-DEGRADING ENZYMES

Ramos-De-la-peña Ana-Mayela¹, Rangel-Rodríguez Adriana-Marisol², Contreras-Esquivel Juan-Carlos³,

¹Universidad Autónoma de Coahuila- ;²Centro de Investigación en Materiales Avanzados- ;³Universidad Autónoma de Coahuila- coyotefoods@hotmail.com;

Jicama (*Pachyrhizus erosus*) tuber is a promising substrate for lactic acid fermentation. In this study, the preparation of alcohol insoluble solids (AIS) from jicama was conducted to evaluate the main chemical composition of endogenous biopolymers by enzymatic degradation and infrared spectroscopy. The enzymatic degradations of AIS were made with purified amylolytic enzymes (amylase/glucoamylase complex) and technical preparations (Celluclast and Pectinex Ultra SPL). The AIS from jicama tuber was about 5.18 ± 0.08 % (wet basis). The infrared spectra show a main signal about 1000 cm⁻¹ indicating the presence of carbohydrates. The presence of pectic substances was clear due to presence of carboxyl groups in the region of 1650 cm⁻¹, but not at 1750 cm⁻¹ indicating the presence of low methoxylated pectic substances. The Celluclast enzyme was unable to degrade AIS, mean while Pectinex Ultra SPLC did it with 90% of hydrolysis. A non-significant difference was observed between the hydrolysis of AIS by Pectinex Ultra and the purified amylolytic complex. This results show that starch is the main biopolymer present in jicama AIS.

BIO-C-26

MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE BIOPOLÍMEROS MEDIANTE PLASMAS A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

Gardea Jimenez Diana¹, González-Álvarez Alejandro¹, Martínez Gomez Alvaro de Jesus¹, Martínez Ruvalcaba Agustín¹, Cruz Barba Luis Emilio¹,

¹Universidad de Guadalajara- leruzz@yahoo.com;

En este trabajo se modificó la superficie de celulosa, quitosana y xantana a fin de incrementar o proporcionar la habilidad de adsorber iones metálicos. Para este propósito se utilizaron sistemas de reacción por medio de plasmas a presión atmosférica con el fin de modificar la superficie de los biopolímeros. Para la celulosa se utilizaron dos vías; en la primera se entrecruzó una capa de ácido poliacrílico a la celulosa mediante la exposición del material a plasmas de helio bajo diferentes condiciones de reacción. El producto fue lavado para remover todo el material no entrecruzado y someterlo a pruebas de adsorción de metales. La segunda vía consistió en exponer las muestras a una atmósfera de helio/ácido acrílico para posteriormente iniciar el plasma en dicha atmósfera e inducir la polimerización del ácido acrílico. Este último método se utilizó también en la xantana a fin de incrementar la densidad de grupos carboxilos, los cuales son responsables de la adsorción de metales. Un tratamiento similar se utilizó en la quitosana, pero en lugar de ácido acrílico se utilizó amoníaco con el fin de incrementar la densidad de aminas primarias en la superficie.

BIO-C-27

HIDROGELES FORMADOS CON BIOPOLÍMEROS MODIFICADOS USANDO UN REACTOR DE DESCARGAS DE BARRERA DIELECTRICA

Orihuela Hernandez Reyna G.¹, Martínez Gomez Alvaro de Jesus¹, Martínez Ruvalcaba Agustin¹, Arellano Martín¹, Cruz Barba Luis Emilio¹, González-Álvarez Alejandro¹,

¹Universidad de Guadalajara- leruzz@yahoo.com;

Los hidrogeles quitosana/xantana están entre los materiales más prometedores debido a que son biocompatibles y biodegradables. Sin embargo, tienen un punto débil, que es la naturaleza física del enlace que forman los dos biopolímeros entre sí, el cual es causado por la atracción electrostática entre los grupos amino de la quitosana, y los carboxilos de la xantana. Este enlace no es muy fuerte y cede cuando se absorbe mucha agua. Como resultado, el biohidrogel pierde estabilidad estructural y se colapsa. A fin de evitar este comportamiento, modificamos los biopolímeros utilizando un reactor de descargas de barrera dieléctrica para inducir así un enlace químico covalente que proporcionará a los hidrogeles la estabilidad mecánica requerida para mantener su integridad estructural. Para este propósito se utilizaron los biopolímeros en forma de polvos secos, y se sometieron a tratamiento en plasmas de helio utilizando sistemas de reacción específicamente diseñados para tratar polvos en el Laboratorio de Ciencia e Ingeniería del Plasma de la Universidad de Guadalajara. Los tratamientos con plasma generaron radicales libres en la superficie, los cuales fueron posteriormente utilizados para reaccionar con epihalohidrinatos y formar grupos funcionales oxirano en la superficie. Dichos grupos funcionales reaccionan formando enlaces covalentes con los grupos carboxilo de la xantana y los grupos amino de la quitosana. Mediante el control de la densidad de oxiranos en la superficie, que a su vez depende de las condiciones de reacción, se puede manipular la densidad de entrecruzamiento del biohidrogel y por tanto su capacidad de hinchamiento dependiendo de la aplicación para la que sean producidos.

FIS-C-01

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE H Y ¹³C, DE PRE-POLÍMEROS EMPLEADOS EN SÍNTESIS DE POLIURETANOS.

Rangel-Vazquez Norma-Aurea¹, Gregory-Valdes Barbara², Fernandez Susete³, Moura Joao Carlos³, Bello Adonis⁴,

¹Instituto Tecnológico de Querétaro- norma_rangel79@yahoo.com.mx; ²Instituto Cubano de Investigaciones en Derivados de la Caña de Azúcar- ; ³Instituto Superior Técnico de Lisboa- ; ⁴Instituto de Farmacia y Alimentos- ;

La síntesis de los pre-polímeros, se llevó a cabo mediante el método pre-polimerización, se determinó que las temperaturas altas aceleran el proceso de polimerización e impiden la formación de un pre-polímero. La caracterización fue realizada mediante H-RMN, en donde se determinó que la señal acampanada, característica de los protones unidos a heteroátomos, en el entorno de 7,9 – 8 ppm correspondió a los grupos aminos presentes en el compuesto, esta señal confirmó la reacción propuesta entre los grupos hidroxilos del polietilenglicol (PEG) y los grupos isocianatos del metilendiisocianato (MDI), así como lo observado en los espectros IR de los pre-polímeros en los cuales se apreció la señal de estiramiento N-H. En todos los pre-polímeros, se presentaron mediante ¹³C-RMN las señales del metileno, correspondientes a la estructura del MDI entre 40,6–41,6 ppm, mientras que las señales características de los carbonos del PEG se localizaron en el entorno de 64,0 – 70,4 ppm, además, la zona aromática se extiende entre 118-139 ppm.

FIS-C-02

ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO Y MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO DE IPN'S DE POLIURETANO/POLIANILINA (PU/PANI)

Rangel-Vazquez Norma-Aurea¹, Salgado-Delgado Rene², García-Hernandez Edgar², Mendoza-Martínez Ana María³,

¹Instituto Tecnológico de Queretaro- norma_rangel79@yahoo.com.mx; ²Instituto Tecnológico de Zacatepec- ; ³Instituto Tecnológico de Ciudad Madero- ;

Se sintetizaron tres IPN's de relaciones 90/10, 80/20 y 70/30, de poliuretano/polianilina (PU/PANI), respectivamente (figura 1). Los análisis de DMA determinaron que la T_g atribuida al PU presento un desplazamiento de 5 °C con respecto a la relación 90/10 debido al incremento de la PANI en la estructura del material, además se apreció la T_m del PU a 30 °C, también existió un pequeño hombro a 120 °C asignado a la T_g de la PANI, el desplazamiento de 10 °C con respecto a la PANI pura fue debido al entrecruzamiento de los materiales, también, las transición beta () localizada a -80 y -60 °C y ' a -25 °C la cual se observó como un pequeño hombro, en donde la intensidad de los picos se atribuyó a la presencia de los anillos aromáticos y/o la vibración de las moléculas de agua y NMP de la cadena polimérica. Además, los resultados de MEB indicaron que la relación (a) 90/10 la estructura del material es más compacta, es decir, las celdas son cerradas en comparación con las relaciones (b) 80/20 y 70/30 en donde las celdas son abiertas. En la relación 90/10 de PU/PANI, se apreció que presentó semejantes características que los polímeros individuales, atribuido a una mayor presencia de la matriz de PU.

FIS-C-03

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE LA POLI(VINIL PIRROLIDONA) UTILIZANDO TGA ACOPLADO A FTIR

Herrera-Kao Wilberth¹, Cauich-Rodríguez Juan V.¹, Vázquez-Torres Humberto², Cervantes-Uc José Manuel¹,

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.c.- manceruc@cicy.mx; ²Universidad Autónoma Metropolitana- Unidad Iztapalapa- ;

La poli(N-vinil 2-pirrolidona), PVP, es un polímero que, además de disolverse tanto en disolventes orgánicos como en agua, forma complejos estables con polímeros y surfactantes en ambos medios. Debido a esto, tanto la PVP como sus copolímeros son ampliamente utilizados en la industria farmacéutica, en medicina, en la industria textil, entre otros. A pesar de su importancia, existen pocos trabajos sobre la degradación térmica de la PVP, y los pocos existentes reportan diferentes mecanismos que incluso son diametralmente opuestos. En este sentido se puede mencionar que hay autores que señalan que la descomposición térmica de este polímero produce principalmente pirrolidona, otros indican que es posible que se produzca la vinil pirrolidona y el último de ellos señala que la degradación de la PVP produce ésteres y amoniaco. En este trabajo se estudió el comportamiento de descomposición térmica de la PVP mediante el análisis de los compuestos emanados utilizando TGA/FTIR, así como la caracterización de los productos remanentes de la descomposición por FTIR, DSC, entre otros. Los resultados sugieren que el principal producto formado durante la descomposición térmica de la PVP es la vinil pirrolidona.

FIS-C-04

**TIME-RESOLVED SYNCHROTRON SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING
STUDY OF DOUBLE YIELDING IN LINEAR LOW DENSITY
POLYETHYLENE**

Romo-Uribe Ángel¹, Olayo Roberto², Manzur Angel²,

*¹Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México- ;²Universidad Autónoma Metropolitana-
Iztapalapa- amg@xanum.uam.mx;*

The double yielding phenomenon in linear low-density polyethylene (LLDPE) was investigated using time-resolved synchrotron small-angle X-ray scattering (SAXS). Stress-strain traces and SAXS patterns were recorded simultaneously during uniaxial deformation of extruded sheets, at room temperature. The sample initially exhibited lamellar crystalline morphology with a long period of 22 nm, and degree of crystallinity of 35%. Deformation up to and about the first yield point increased the lamellar long period and the degree of crystallinity due to stress-induced crystallization. In the region between the first and second yield points, the lamellae were axially deformed by a slip process towards the tensile direction as reflected by the disappearance of meridional reflections and the production of off meridional reflections. At the second yield point region there was a gradual rotation and thinning of the off-meridional reflections indicating that the lamellae were being destroyed by a shear process. At the same time, small-angle amorphous scattering aroused due to the production of microvoids. Secondly, a weak meridional reflection was also produced in this region. Strikingly, further deformation in the second yield region increased the meridional long period. Finally, by the end of the second yield region and in the cold drawing region the long period decreased monotonically. These results suggest that the second yield region is characterized by a melting and recrystallization process, and correlate with an increase of degree of crystallinity in the same region (Manzur & Rivas, J. Appl. Polym. Sci. 2007).

FIS-C-05

**DETERMINACION DE PARAMETROS MACROMOLECULARES DE
POLIMEROS ASOCIATIVOS MEDIANTE DISPERSION DE LUZ**

**Gonzalez Coronel Valeria Jordana¹, Jimenez Regalado Enrique², Percino Zacarias M. Judith¹, Chapela Castañares
Victor Manuel¹,**

*¹Benemerita Universidad Autonoma de Puebla- valeria.gonzalez@fiquim.buap.mx;²Centro de Investigación en Química
Aplicada- ;*

Se realizó la caracterización fisicoquímica de una familia de poliacrilamidas hidrófobamente modificadas, mediante dispersión de luz. Se ha demostrado que la localización de los grupos hidrófobos en la cadena hidrófila impacta en el comportamiento reológico de dichos polímeros en solución acuosa. Por lo que en el presente trabajo se evaluó la relación de la viscosidad intrínseca y el coeficiente de Huggins con parámetros macromoleculares como el radio de giro y el segundo coeficiente virial (obtenidos por dispersión de luz). Lo cual permitió evaluar el tipo de asociaciones (intra o intermoleculares) que forman tales polímeros en solución acuosa.

FIS-C-06

EVALUACION DE LA CINETICA DE HINCHAMIENTO DE HIDROGELES ACRILICOS SULFONADOS EN SOLUCIONES IONICAS

Cerpa Gallegos Martha Alejandra¹, Herrera Vargas Jonathan Josue¹, Monroy Vazquez Francisco Jose¹, Villalobos Jimenez Yarit Naum¹, Hajar Estrada Maria Teresa¹, Lara Valencia Vicente Arturo¹, Garcia Enriquez Salvador¹, Reyes Gonzalez Ignacio²,

¹Centro de Enseñanza Tecnica Industrial- cerpag@ceti.mx; ²Universidad de Guadalajara, Cucei, Depto de Ing. Química- ;

En el presente trabajo, reportamos la capacidad de hinchamiento de hidrogeles ácido acrílico-acrilamida-4 estiren sulfónico, en soluciones de: NH₄Cl, CaCO₃, AlCl₃, BaCl₂, NaCl, KCl a concentraciones de 0.01, 0.1 y 1.0 moles/litro. Los hidrogeles que mayores hinchamientos presentaron, fueron aquellos que se hincharon en las soluciones con la menor concentración de sal. En general se observó que el hinchamiento depende del número de iones presentes en la solución.

FIS-C-07

INFLUENCIA DE LA COMPOSICION QUIMICA DE UN HIDROGEL, SOBRE LA CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO

Garcia Enriquez Salvador¹, Baez Reyes Maria Guadalupe², Herrera Vargas Jonathan Josue², Reyes Gonzalez Ignacio³, Cerpa Gallegos Martha Alejandra², Jimenez Amezcua Rosa Maria⁴, Rentería Maite⁵,

¹Centro de Enseñanza Tecnica Industrial, Universidad de Guadalajara- sgarcia@gdl.ceti.mx; ²Centro de Enseñanza Tecnica Industrial- ; ³Universidad de Guadalajara- ; ⁴Universidad de Guadalajara, Cucei, Depto de Ing. Química- ; ⁵Universidad de Guadalajara, Cucei, Depto de Química- ;

En este trabajo se reporta la influencia de la composición química de un hidrogel ácido acrílico-co-acrilamida sobre la capacidad de hidratación. Estos fueron sintetizados por fotopolimerización en un sistema en solución. La composición química fue variada de proporciones de 10 %, iniciando con 100 % ácido acrílico 0 % acrilamida hasta llegar a la composición 0-100 respectivamente. Se sintetizaron mediante dos variantes; la primera con tratamiento térmico y la segunda sin tratamiento térmico. La capacidad de hidratación se evaluó por gravimetría. Los hidrogeles presentaron homogeneidad en la mayoría de las composiciones en ambos tratamientos, en cuanto color, superficie y tiempos de reacción; sin embargo al tacto son un poco más rígidos los hidrogeles con tratamiento térmico. La cantidad de agua absorbida disminuyó con el tratamiento térmico.

FIS-C-08

INFLUENCIA DE LA HISTORIA TÉRMICA SOBRE LA CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO DE UN HIDROGEL ACRILICO

García Enriquez Salvador¹, Monroy Vazquez Francisco Jose², Villalobos Jimenez Yarit Naum², Lara Valencia Vicente Arturo², Reyes Gonzalez Ignacio³, Cerpa Gallegos Martha Alejandra²,

¹Centro de Enseñanza Tecnica Industrial, Universidad de Guadalajara- sgarcia@gdl.ceti.mx;²Centro de Enseñanza Tecnica Industrial- ;³Universidad de Guadalajara- ;

Se reporta la síntesis y la caracterización de hidrogeles con base en acrilamida y ácido acrílico mediante fotopolimerización con luz UV, los cuales presentan micro (10-6 m), meso (10-4 m) y macroestructura (10-2 m) simultáneamente. En este trabajo presentamos el efecto en la capacidad de hinchamiento y morfología de los hidrogeles acrílicos, aplicando un tratamiento térmico a las soluciones previo su polimerización. Se obtuvieron con 3.68 g de acrilamida, 3.82 g de ácido acrílico, 5.0 g de agua, 0.03 ml de fotoiniciador Darocur 4265 y 4% en peso de agente reticulante. Se sometieron las soluciones a distintos tiempos de tratamiento de acuerdo al itinerario planeado. Se observó que el tratamiento térmico causa efecto en las soluciones, ya que el hinchamiento se ve incrementado ampliamente al incrementar el tiempo de tratamiento.

ING-C-01

SIMULACIÓN DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN DE ESTIRENO ACTIVADA CON MICROONDAS

Ramirez Cupido Maucilia¹, Jaramillo Soto Gabriel², García Morán Pedro Raymundo², Vivaldo Lima Eduardo², Tenorio López José Alfredo¹,

¹Universidad Veracruzana- alftenori@yahoo.com;²Universidad Nacional Autónoma de México- ;

En este trabajo se reportan los resultados obtenidos mediante el estudio de simulación de sistemas de polimerización en emulsión convencional (activada térmicamente) y activada por microondas del estireno, mediante el uso del paquete Emulpoly®.

Se realizaron simulaciones con datos de la literatura para el sistema de polimerización en emulsión activada térmicamente, para ver que tan confiable eran las predicciones del modelo ya implementado en Emulpoly®, y en base a esto añadir al simulador el paso que contempla el efecto de las microondas. Se hizo un estudio de sensibilidad paramétrica para la polimerización en emulsión convencional, en donde se analizó el efecto que tiene el iniciador, emulsificante y la temperatura sobre la conversión, peso molecular y número de partícula, y en el caso de la activación por microondas, el efecto de la potencia y constante cinética de activación de las microondas. La iniciación por activación de las microondas, fue añadido a Emulpoly®, como un segundo iniciador, cuya concentración está dada por la intensidad de la irradiación por microondas, y su constante cinética de velocidad de descomposición está relacionada con la concentración del monómero a la velocidad de radiación absorbida. La constante cinética de velocidad y parámetro usados para llevar a cabo las simulaciones, fueron tomados de la literatura.

ING-C-02

DISEÑO DE MONÓMEROS PREFUNCIONALIZADOS BASADOS EN COMPUESTOS CON GRUPOS AMINA Y PIRIDINA PARA SU APLICACIÓN EN LA SÍNTESIS DE POLÍMEROS INTELIGENTES

Aguero Lissette¹, Guerrero Ramírez Luis Guillermo², Nuño-Donlucas Sergio Manuel³, Katime Issa²,

¹Universidad de la Habana- ;²Universidad del País Vasco- ;³Universidad de Guadalajara- gigio@cencar.udg.mx;

Uno de los problemas mas importantes en la síntesis de nuevos polímeros, es el diseño de procedimientos para obtener monómeros cuya polimerización, haga posible obtener materiales con un comportamiento selectivo a cambios específicos en una variable como el pH, la temperatura, la cantidad de disolvente o la influencia de estímulos eléctricos. En este sentido, la reacción de sustitución nucleofílica, es un tipo de reacción que no ha sido explotada suficientemente para obtener monómeros sensibles a cambios externos en función de su estructura. Los monómeros que contienen grupos amina y piridina, son una familia de monómeros que pueden ser sensibles al pH en un rango considerable debido a que la piridina es un grupo ionizable. Cuando un grupo ionizable es incorporado dentro de una red polimérica estimula el que red desarrolle una transición selectiva de un estado hinchado a uno colapsado. En este trabajo, se presentan seis monómeros que contienen grupos amina y piridina que pueden ser utilizados en la polimerización radicalaria para la síntesis de nuevos polímeros con excelentes propiedades fisicoquímicas. Los estudios realizados mediante RMN de ¹H, FTIR y UV-Vis confirman el éxito en el procedimiento de síntesis, ya que se obtuvieron rendimientos superiores al 90%.

ING-C-03

POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO EN SISTEMAS COMPLEJOS, CTAB/BMSP/H₂O

Escobar Daniel¹, Escalante José Inés¹, Mendizábal Mijares Eduardo¹,

¹Universidad de Guadalajara- lalomendizabal@hotmail.com;

En el presente trabajo se reporta la polimerización de Estireno (St) dentro de estructuras complejas formadas por el sistema Bromuro de Cetiltrimetil Amonio/1-Benzilmetil Sulfato de Potasio/Agua (CTAB/BMSP/H₂O). La polimerización de estireno fue inducida mediante un fotoiniciador utilizando una lámpara de 400 nm de longitud de onda. Los látex de poliestireno que se obtuvieron son transparentes y con alta viscosidad. Las partículas se caracterizaron mediante microscopia electrónica. Se obtuvieron partículas con morfología no usual (cilindros con 60 nm de diámetro y 300 nm de longitud).

ING-C-04

POLIMERIZACION EN EMULSION DE ESTIRENO EN PRESENCIA DE ESTIREN SULFONATO DE SODIO: EFECTO EN LA CINÉTICA Y POLIDISPERSIDAD DE TAMAÑO

Farías-Cepeda Lorena¹, Herrera-Ordóñez Jorge¹, Saldívar-Guerra Enrique¹,

¹Centro de Investigación en Química Aplicada- jordonez@ciqa.mx;

Existen reportes en la literatura que indican que la presencia de estiren sulfonato de sodio (NaSS) en polimerizaciones en emulsión de estireno da lugar a la formación de partículas monodispersas en tamaño. En contraste, se ha reportado que la presencia de NaSS origina partículas polidispersas. No es claro el origen de estos resultados contrastantes. En este trabajo se estudia experimentalmente este sistema de polimerización tanto arriba como debajo de la CMC de un tensoactivo aniónico para conocer más acerca del efecto del NaSS en la cinética de la reacción y en la distribución de tamaño de partícula. Los resultados se discuten en función de la mayor probabilidad de que ocurra coagulación limitada así como se considera la posibilidad de formación in situ de tensoactivo que bajo ciertas condiciones conduce a la formación de un número de partículas del orden de magnitud de las obtenidas mediante nucleación micelar.

ING-C-05

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA POLIMERIZACIÓN DEL 1,3-BUTADIENO VÍA EMULSIÓN Y MICROEMULSIÓN

Robles-Vásquez Oscar¹, Moscoso-Sánchez Francisco J.¹, Arellano Martín¹, González-Álvarez Alejandro¹, Ortega-Gudiño Pedro¹,

¹Universidad de Guadalajara- o_robles@hotmail.com;

Se reporta el comportamiento del cambio presión con el grado de conversión durante la polimerización del 1,3-butadieno (Bt) vía microemulsión [Surfactante(s)-H₂O-1,3-butadieno], se comparan estos resultados con los obtenidos en una polimerización en emulsión convencional del mismo monómero. Los surfactantes utilizados fueron el bromuro de didodecildimetilamonio (DDAB) y el didodeciltrimetilamonio (DTAB), las polimerizaciones vía microemulsión se llevaron a cabo a 60 °C en reactores por lotes que permiten monitorear presión y controlar la temperatura de reacción. Los resultados muestran que la cantidad solubilizada por la microemulsión es menor que la indicada por el diagrama de fases, es decir, la mayor cantidad de 1,3-butadieno se encuentra en la fase gas. Durante la reacción de polimerización la presión del monómero no polimerizado disminuye conforme la reacción avanza. Los resultados muestran que se existe relación cuantitativa entre la conversión y la presión que puede ser explicada por la ecuación de Flory-Huggins.

MMC-C-01

INFLUENCIA DE LA PRESIÓN DE RETENCIÓN Y TEMPERATURA DEL MOLDE EN LA MORFOLOGÍA Y LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE ESPUMAS ESTRUCTURALES DE PEAD VÍA INYECCIÓN

Estrada-Núñez Diego Bernardo¹, Rodrigue Denis², González-Núñez Rubén¹, Arellano Martín¹, Michel Enrique¹,

¹Universidad de Guadalajara- rubenglz@cencar.udg.mx;²Universite Laval- ;

En este estudio se prepararon espumas estructurales de polietileno de alta densidad (PEAD) vía moldeo por inyección utilizando un agente espumante (Azodicarbonamida, ACA). Se varió la temperatura del molde entre 30 y 80 °C para verificar su efecto con la morfología, que involucró el tamaño del espumado celular, la densidad de burbuja y el espesor de piel. Las espumas estructurales se obtuvieron al variar la temperatura de la parte móvil y fija del molde con el objeto de tener un gradiente de temperatura. La espuma resultante fue caracterizada morfológicamente y en término de propiedades mecánicas (impacto y tensión). Los resultados indican que para temperatura homogénea en el molde (parte móvil y fija), el espesor de piel fue uniforme en ambos lados de la pieza y este aumentó cuando disminuyó la temperatura del molde. Un importante grado de anisotropía en los espesores de piel se obtiene cuando aumenta la diferencia de temperatura entre la parte fija y móvil del molde. Además, al disminuir la temperatura del molde incrementa ligeramente el tamaño celular y se reduce la densidad de burbujas. En general, los módulos de tensión y torsión de las espumas estructurales incrementan con el espesor de piel.

MMC-C-02

PREPARACIÓN POR ELECTROHILADO Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS FIBROSAS POLIMÉRICAS

Nájera-Luna Alma Leticia¹, Castillo-Ortega María Mónica¹, Rodriguez Felix Francisco¹, Romero Garcia Jorge², Herrera Franco Pedro Jesús³,

¹Universidad de Sonora- alma_lety@correa.uson.mx;²Centro de Investigacion en Quimica Aplicada- ;³Centro de Investigación Científica de Yucatán- ;

Electrohilado es un método ampliamente utilizado para producir fibras de polímeros con diámetros en el rango de nanómetros a micrómetros. La técnica implica el uso de un potencial eléctrico alto al final de la aguja que contiene una solución polimérica, causando una inestabilidad sobre la superficie de la solución, al superarse la tensión superficial, se expulsa un hilo depositándose en el colector, el cual es conectado a un electrodo negativo, formando una membrana fibrosa.

Las nanofibras pueden ser utilizadas para muchas aplicaciones tales como: polietileno, aplicado en ingeniería de tejidos y liberación controlada de fármacos, polivinil pirrolidona, usado en microencapsulación y liberación controlada de medicamentos, polimetacrilato de metilo, empleado para la obtención de nanofibras electroconductoras, entre muchos otros materiales.

En este trabajo se presentará la preparación de membranas fibrosas de acetato de celulosa (CA) y poli (vinil pirrolidona) (PVP) utilizando el método de electrohilado. Se encontraron sistemáticamente las condiciones óptimas para la preparación de las membranas fibrosas de CA y PVP, variando: la concentración de las soluciones, el solvente, la velocidad de flujo, la distancia entre electrodos y el voltaje. La morfología de las membranas fibrosas fue evaluada por microscopía electrónica de barrido (SEM). Las membranas se caracterizaron térmicamente y mecánicamente.

MMC-C-03

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS COMPUESTAS ELECTROCONDUCTORAS DE ACETATO DE CELULOSA-POLIANILINA PARA APLICACIÓN EN INTERCAMBIO IÓNICO

Santos-Sauceda Irela¹, Castillo-Ortega María Mónica¹, Encinas Jose Carmelo¹, Rodríguez Félix Dora Evelia¹, Valenzuela Garcia Jesus Leobardo¹,

¹Universidad de Sonora- irelassauceda@hotmail.com;

Los metales preciosos, como el oro, la plata y el platino son recuperados de una amplia variedad de fuentes. Además del proceso tradicional de precipitación, se emplean otros métodos tales como extracción por solventes e intercambio iónico [1]. Desde el inicio del siglo XX se ha usado el método de lixiviación alcalina, utilizando soluciones de cianuro [2], las cuales presentan problemas potenciales al medio ambiente, por lo cual se han estudiado solventes alternativos entre los que se encuentran soluciones del complejo yodo-yoduro, debido a que forma complejos de oro y plata estables en soluciones acuosas [3].

En este trabajo se presenta la preparación de membranas compuestas de acetato de celulosa-polianilina y su aplicación en la recuperación de oro y plata, en sus complejos con el anión yodo-yoduro, por un proceso de intercambio iónico. Se estudió el grado de adsorción de los metales variando el tiempo de contacto entre la solución del complejo metálico y la membrana, además se determinó el efecto de la relación sólido/líquido (gramos de membrana /litro de solución) sobre el porcentaje de metal extraído.

Referencias:

- [1] Arrascue, M., Maldonado, H., Orna, O. Hydrometallurgy. 71 (2003) 191
- [2] Sparrow, G., Woodcock, J. Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 14 (1995) 193
- [3] Kelsall, G., welham, N. J. Electroanalytical Chem. 361 (1993) 13

MMC-C-04

COMPORTAMIENTO ELÉCTRICO DE UN MATERIAL COMPUESTO DE POLIANILINA SOMETIDO A DEFORMACIÓN TENSIL

del Castillo Castro Teresa¹, Herrera Franco Pedro Jesús², Castillo-Ortega María Mónica¹,

¹Universidad de Sonora- terecat@polimeros.uson.mx; ²Centro de Investigación Científica de Yucatán- ;

La posibilidad de que un material manifieste una respuesta eléctrica cuantificable en función de un esfuerzo o una deformación mecánica aplicada, potencia su aplicación como transductor en un sensor electromecánico. Tecnológicamente, los sensores electromecánicos se utilizan como detectores de actividad sísmica, dispositivos sensibles al tacto, medidores de presión, así como en aplicaciones médicas, fundamentalmente relacionadas con el seguimiento de alguna actividad física en el cuerpo humano.

En este trabajo se presenta un estudio sobre el comportamiento piezo-resistivo de un material compuesto de polianilina en una matriz termoplástica de poli(n-butil metacrilato). El estudio se llevó a cabo a tensión para diferentes composiciones del polímero electroconductor y se fundamentó con un análisis de la microestructura del material compuesto.

El estudio de la piezo-resistividad en las películas mostró comportamientos distintos según la composición de polímero electroconductor en la muestra, como consecuencia de la dependencia del mecanismo de transporte de carga eléctrica que se establece en el sistema con respecto a la microestructura del material. El sistema estudiado muestra una sensibilidad piezo-resistiva mayor que la presentada en dispositivos comerciales similares. Adicionalmente, se encontró linealidad y reversibilidad de la respuesta sensible en el rango de deformación elástica del material.

MMC-C-05

EVALUACIÓN PRELIMINAR DEL USO DE LÁMINAS ONDULADAS OBTENIDAS CON RESIDUOS DE MADERA Y PLÁSTICOS RECICLADOS COMO DISPOSITIVOS DE SOMBRA

Mejía-Gamiño Rodolfo¹, **Cupul-Manzano Carlos Vidal**¹, **Rivero-Ayala Miguel Ángel**¹, **Guillén-Mallete Javier**¹, **Cruz-Estrada Ricardo Herbé**¹, **Pérez-Sánchez María Milagrosa**², **García-Gómez Carmen**³,

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, Unidad de Materiales- rhcruze@cicy.mx; ²Universidad Autónoma de Yucatán, Facultad de Ingeniería- ; ³Universidad Autónoma de Yucatán, Facultad de Arquitectura- ;

El presente estudio se realizó con el fin de comparar la sensación de confort térmico producida por láminas onduladas elaboradas con residuos de madera y HDPE reciclado (madera plástica), con la ofrecida por otros productos comúnmente utilizados para techumbre (láminas galvanizadas, de poliacrílico, de fibrocemento y de cartón). Para efectuar la comparación, todas las láminas se evaluaron bajo las mismas condiciones. Para esto, se construyeron 5 maquetas con características similares a la de una habitación, diferenciándose sólo por el material del techo. Los modelos se hicieron con materiales reciclables y de fácil adquisición. El trabajo consistió en exponer los modelos a la intemperie para evaluar el efecto de las condiciones climáticas reales que prevalecen en la Cd. de Mérida, Yucatán. Se monitoreó la temperatura interior y exterior de los modelos, además de la radiación solar, y la velocidad y la temperatura de los vientos. Los resultados indican que fue la radiación solar el principal factor que afectó la temperatura interior en los modelos estudiados, ya que para niveles bajos de irradiancia, las temperaturas tendieron a disminuir. El color del elemento de techumbre resultó ser importante, siendo la lámina galvanizada la que ofreció la sensación más fresca, debido a su acabado reflejante de los rayos del sol. La rugosidad de la madera plástica favoreció la eliminación de calor por convección, pero su tonalidad oscura propició que lo absorbiera por radiación solar (~ 95%). Sin embargo, el impacto ambiental al usar láminas de madera plástica es menos severo.

MMC-C-06

PREPARACION DE NANOCOMPUESTOS DE HULE NATURAL/ORGANOARCILLA VIA LATEX Y MEDIANTE MEZCLADO EN FUNDIDO

Valera-Zaragoza Mario¹, Rivas-Vázquez Laura Patricia¹, Suárez-Orduña Roberto¹, Ramírez-Vargas Eduardo², Medellín-Rodríguez Francisco Javier³,

¹Universidad del Papaloapan- valerazm@yahoo.com.mx; ²Centro de Investigación en Química Aplicada- ; ³Universidad Autónoma de San Luis Potosí- ;

Se presenta un método de preparación de nanocompuestos de hule natural/organoarcilla a partir de la incorporación de montmorillonita modificada orgánicamente sobre látex obtenido directamente del árbol de hule. La fluidez propia del látex permitió la dispersión de la arcilla en placas nanométricas. La arcilla fue agregada a baja temperatura, menor a 10 °C para evitar la coagulación del hule. La separación de las placas de arcilla como un efecto del confinamiento de las cadenas de hule en las galerías del silicato fue determinada por difracción de rayos-X. Se obtuvieron diversas estructuras desde tactoides hasta una morfología intercalada, dependiendo de las condiciones de preparación, temperatura y contenido de arcilla, donde la concentración máxima permitida de arcilla fue del 4 % en peso. El comportamiento térmico, las características de flama y las posibles interacciones químicas fueron también analizados por TGA, DSC, pruebas de flamabilidad y FTIR. Los materiales compuestos fueron comparados con aquellos obtenidos mediante mezclado en fundido. En este último método, se utilizó un extrusor monohusillo, modificado para medianos y altos esfuerzos de corte. Los resultados fueron entonces evaluados en función del método de preparación y de las características propias de los componentes.

MMC-C-07

CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITOS DE POLIANILINA-MONTMORILLONITA ELABORADOS CON DIFERENTES ARCILLAS DE USO INDUSTRIAL.

Mendoza-Villafaña Juan José¹, Rangel-Porras Gustavo¹, Pfeiffer-Perea Heriberto², Lima-Muñoz Enrique², Terrazas-Rodríguez José Eduardo¹, Gutierrez-Granados Silvia¹,

¹Universidad de Guanajuato, Departamento de Química- rangel_porrasgustavo@hotmail.com; ²Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigación en Materiales- ;

La polianilina (PANI) es uno de los polímeros conductores más ampliamente utilizados industrialmente. Su éxito radica en el bajo costo de su preparación, así como sus diversas aplicaciones que van desde su uso como recubrimiento de superficies para evitar corrosión hasta la elaboración de electrodos selectivos para sensores electroquímicos. En años recientes se ha propuesto la elaboración de compositos de polianilina con arcilla, en forma particular la montmorillonita (MMT), con la finalidad de mejorar las propiedades del polímero, tales como su resistencia mecánica y térmica que le permite una mayor durabilidad. Sin embargo, cuando las cadenas de PANI son acomodadas sobre la superficie de un sólido, se espera que la conformación del compuesto sea alterado, en donde se espera que se evite la formación de cadenas altamente ramificadas. Por lo tanto, si la estructura de las cadenas es modulada, posiblemente las propiedades ópticas, eléctricas y electroquímicas del polímero sean diferentes con respecto de la polianilina pura obtenida sin la presencia de la arcilla. Este trabajo se enfoca a preparar compositos de Polianilina-Montmorillonita utilizando diferentes arcillas comerciales, normalmente utilizadas como catalizadores en reacciones de oligomerización o isomerización, con la finalidad de determinar las propiedades finales de los compositos preparados en sólidos con diferentes características. La caracterización de los materiales de PANI-MMT se llevó a cabo mediante Difracción de rayos-X, Resonancia Magnético Nuclear, microscopía electrónica y termoanálisis, el cual fue completado con la respuesta electroquímica de los mismos.

MMC-C-08

INTERACCIÓN DE AMINOÁCIDOS Y POLIPÉPTIDOS EN ARCILLAS CONTENIDAS EN UN MEDIO COLOIDAL.

Rangel-Rivera Pedro¹, Rangel-Porras Gustavo¹, González-Muñoz Pilar², Pfeiffer-Perea Heriberto³, Lima-Muñoz Enrique³,

¹Universidad de Guanajuato, Departamento de Química- rangel_porrasgustavo@hotmail.com; ²Universidad de Guanajuato, Departamento de Química.- ; ³Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigación en Materiales- ;

La interacción entre polipéptidos y arcillas ha sido un tema de interés recurrente dado su amplio potencial en aplicaciones industriales, ambientales y con fines medicinales. Existen diferentes mecanismos propuestos que describen el tipo de interacción de este tipo de biomoléculas con minerales arcillosos, así como su proceso de liberación. Se ha propuesto que la fijación se lleva a cabo en el espacio interlaminar de las arcillas, mediante la formación de enlaces del grupo amino con hidroxilos terminales de la capa de sílice del mineral. Por lo tanto, la capacidad de intercambio catiónico del sólido es determinante para este tipo de retención. Este trabajo tuvo como finalidad entender un poco más a detalle el proceso ocurrido durante la interacción de cadenas polipeptídicas en un medio acuoso en presencia de partículas coloidales de montmorillonita, por lo que se utilizó como biomolécula de referencia la Albumina obtenida del suero bovino. Los resultados fueron comparados con estudios de retención de tres diferentes tipos de aminoácidos, con la finalidad de comprobar el papel determinante de los grupos aminos contenidos en estos compuestos orgánicos. La caracterización de la mezcla del material montmorillonita-polipéptido, así como del de montmorillonita-aminoácido fue llevada a cabo mediante espectroscopía de infrarrojo, difracción de rayos-X, análisis térmico y resonancia Magnético Nuclear.

MMC-C-09

DETERMINACIÓN DE LA ABRASIÓN EN MATERIALES AHULADOS FORMULADOS CON COMPOSITOS PLÁSTICO-MADERA

Cerpa Gallegos Martha Alejandra¹, Díaz Torres Francisco¹, Lara Valencia Vicente Arturo¹, Díaz Hernandez Manuel², Garcia Enriquez Salvador¹,

¹Centro de Enseñanza Técnica Industrial- cerpag@ceti.mx; ²Camara del Hule y Latex del Estado de Jalisco- ;

En el mundo actual el área de los hules es un potencial para el desarrollo de nuevas tecnologías. Las principales líneas de investigación giran en torno al rehuso de los materiales ahulados de desperdicio, así como, a la incorporación de materiales poco convencionales, tales como los composites plástico-madera (WPC's), que algunas veces actúan como agentes reforzantes y otras únicamente como material de carga ó relleno, pero dichas capacidades de los materiales agregados a la formulación deben ser evaluados en el producto final para determinar la aplicación de los materiales. Una de las pruebas importantes para caracterizar hules es el desgaste a la abrasión, es por ello que en este trabajo presentaremos los resultados de la prueba de abrasión realizada a materiales ahulados formulados con materiales WPC's.

MMC-C-10

MATERIALES COMPUESTOS A PARTIR DE PLUMA DE POLLO Y POLIOLEFINAS RECICLADAS

Jiménez Cervantes Amieva Edgar¹, Rivera Armenta José Luis¹, Velasco Santos Carlos², Martínez Hernández Ana Laura², Cepeda Morales Ana Beatriz¹,

*¹División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero-
jlriveraarmeta@yahoo.com;²Instituto Tecnológico de Querétaro- ;*

En los últimos años ha existido un gran interés en el uso de composites poliméricos reforzados con algún material natural elegido de una enorme diversidad de sistemas. Algunos investigadores han estudiado composites utilizando fibra de pluma de pollo, sin embargo, sólo existe un antecedente acerca de composites usando raquis de ave de corral. Por lo tanto, es de interés significativo explorar aplicaciones potenciales para esta fracción de la pluma. El raquis posee una excelente compatibilidad con el Polipropileno (PP) en comparación con las fibras vegetales. Un composite funcional de raquis molido, potencialmente puede llevar a una reducción significativa de la contaminación ambiental a través del reemplazo de materiales no renovables como reforzadores, además de darle un valor agregado a este material de desecho, tan sólo en E.U.A. la industria de procesamiento de aves de corral dispone anualmente de 3-4 mil millones de libras de plumas secas. En el presente proyecto se investigaron las propiedades mecánicas y térmicas de los composites de raquis molido de pollo y PP reciclado, elaborados mediante el proceso de extrusión. Se estudió el efecto de la relación de materiales en los composites en 3 niveles, a partir de las siguientes caracterizaciones: Análisis Dinámico Mecánico (DMA), para conocer las propiedades viscoelásticas; Análisis Termogravimétrico (TGA), para determinar la estabilidad térmica y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para observar la morfología.

NAN-C-01

ELABORACION DE NANOPARTICULAS DE PLATA EN ACIDO POLILACTICO – POLIETILENGLICOL PARA LA OBTENCION DE UN COMPOSITO BIOCIDA

Constantino López Liliana Cristina¹, de Alva Salazar Hugo Eduardo¹, Martínez Hernández Ana Laura², Díaz Zavala Nancy Patricia¹, Rivera Armenta José Luis¹,

¹Instituto Tecnológico de Ciudad Madero- hde_alva@hotmail.com;²Instituto Tecnológico de Querétaro- ;

En los últimos años la nanotecnología ha adquirido mayor importancia ya que la generación de materiales a escala nanométrica provee a estos de nuevas y mejores propiedades. Entre estos materiales se destacan las nanopartículas de plata, las cuales además de presentar propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas únicas se destacan por su alta actividad biocida. Este trabajo presenta los resultados de la síntesis y caracterización del composite de PLA-PEG y nanopartículas de plata. La concentración de plata y el método de síntesis de las nanopartículas se consideraron como variables, donde la primera se varió de 32 a 100 mg de AgNO₃ al iniciar la síntesis. Uno de los métodos de síntesis emplea el PEG como agente reductor y el otro utiliza ácido gálico. Las nanopartículas se caracterizaron por dispersión de luz y microscopía electrónica de transmisión, confirmándose con ambas técnicas la elaboración de partículas nanométricas con un diámetro promedio de 8 a 15 nm, variando de acuerdo al método de síntesis empleado, sin presentarse aglomeración en ninguno de los casos. Los composites preparados se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier y por calorimetría diferencial de barrido, con lo cual se comprobó la formación del copolímero PLA-PEG y se observó su comportamiento térmico. Con esto se demostró la generación un material estable con posibles aplicaciones en el campo de la medicina y/o el empaque de alimentos.

NAN-C-02

MEMBRANAS DE POLIURETANO MODIFICADAS CON NANOTUBOS DE CARBONO ACTIVADOS PARA LA REMOCION DE Pb+2 EN SOLUCIONES ACUOSAS.

Pérez Ramirez Eduardo Enrique¹, de Alva Salazar Hugo Eduardo¹, Velasco Santos Carlos², Rivera Armenta José Luis¹, Morales Cepeda Ana Beatriz¹,

¹Instituto Tecnológico de Ciudad Madero- hde_alva@hotmail.com; ²Instituto Tecnológico de Queretaro- ;

Se incorporaron nanotubos de carbono activados en membranas de poliuretano, con la finalidad de aprovechar las propiedades de adsorción de metales en los nanotubos. El nanocomposito de poliuretano-nanotubos de carbono fue hecho con el propósito de remover partículas metálicas de Pb+2 contenidas en soluciones acuosas. Para la elaboración del nanocomposito primero se hizo la oxidación de los nanotubos de carbono con una mezcla de HNO₃ y H₂SO₄, manteniendo una temperatura constante de 80°C y variando el tiempo de oxidación (1 a 3 horas) para ver la influencia de este parámetro en la formación de grupos activos en la superficie de los nanotubos. Una parte de los nanotubos de carbono oxidados fueron tratados mediante un proceso de silanización con el 3-mercaptopropil trimetoxisilano (3-MPT) buscando con tener más afinidad con las partículas de Pb+2. Posteriormente se llevó a cabo la síntesis del poliuretano en fase acuosa en la cual fueron agregados los nanotubos de carbono en diferentes porcentajes de concentración (0.5 y 1 %) para formar el nanocomposito. Mediante la técnica de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) se determinaron los grupos funcionales presentes en los nanotubos de carbono siendo los principales grupos hidroxilo, carboxilo y carbonilo. La técnica de calorimetría diferencial de barrido fue empleada para determinar las transiciones térmicas del nanocomposito (temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión y temperatura de descomposición). Por último se hicieron las pruebas de adsorción del nanocomposito en soluciones de Pb+2 preparadas y mediante espectroscopia de absorción atómica se determinó la concentración del metal adsorbido.

NAN-C-03

INCORPORACIÓN “IN SITU” DE NANOPARTÍCULAS ORGÁNICAS E INORGÁNICAS EN POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO BASADO EN POLIBUTADIENO ALTO CIS MEDIANTE EXTRUSIÓN REACTIVA

Díaz de León Ramón¹, Gonzales Vega Refugio¹, Acuna Vazquez Pablo¹, Rodríguez Jesus¹, Melo Leticia¹,

¹Centro de Investigación en Química Aplicada- rdeleon@ciqa.mx;

En este trabajo se reporta el efecto de la incorporación de diversas nanoestructuras [nanoarcillas (Cloisite 93A y Cloisite 20A), nanopartículas de ZnO y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT por sus siglas en ingles)], mediante extrusión reactiva en poliestireno de alto impacto. El hule utilizado fue polibutadieno alto cis, al 9.2 % P/P y se empleó 0.05 % P/P de una mezcla de iniciadores peróxido de benzoílo/perbenzoato de terbutilo en una relación 50/50. La concentración de las nanopartículas varió entre 0.4-1 % P/P. Asimismo, se utilizó una configuración de husillo en el extrusor de flujo positivo, a una velocidad de 30 rpm y un perfil de temperaturas de 130-140-145-150-165. Los materiales obtenidos presentaron impactos superiores a los 200 J/m para el caso del HIPS blanco. La ventaja del proceso continuo se manifiesta en la reducción en el tiempo de polimerización, sin cambios sustanciales en las propiedades de desempeño, aunado a un ahorro importante de energía.

NAN-C-04

ESTUDIO TERMO-MECÁNICO DE NANOCOMPUESTOS DE POLI(ETILENO-CO-ÁCIDO ACRÍLICO) Y NANOTUBOS DE CARBONO

Antolín Cerón Víctor Hugo¹, Gómez Salazar Sergio¹, Soto Víctor¹, Nuño-Donlucas Sergio Manuel¹,

¹Universidad de Guadalajara- gigio@cencar.udg.mx;

En este trabajo se hace un estudio termo-mecánico de nanocompuestos que contienen nanotubos de carbono (CNTs) y una matriz polimérica de poli(-caprolactona) (PCL) que es un polímero biodegradable y semi-cristalino. Los CNTs se sintetizaron por la técnica de deposición química en fase vapor (CVD) y se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier. La matriz polimérica se obtuvo al polimerizar -caprolactona por la técnica de polimerización por apertura de anillo (ROP), utilizando un catalizador de octanato estannoso y octanol como iniciador. Los CNTs fueron purificados con vapor de agua sobrecalentado a baja presión o con una solución ácido nítrico 7 M. Posteriormente, se funcionalizaron por medio de una reacción química para insertar grupos químicos carboxílicos o isocianatos en sus paredes. Los CNTs funcionalizados se usaron para preparar nanocompuestos polimerizando la -caprolactona in situ con dichos CNTs. Pruebas de tracción de los nanocompuestos obtenidos mostraron que su resistencia es mayor a la de la PCL pura. Estos resultados indican que los CNTs son un reforzante eficaz de la poli(-caprolactona).

NAN-C-05

ESTUDIO TÉRMICO DE NANOCOMPUESTOS PREPARADOS CON UNA MATRIZ DE POLI(ACRILATO DE BUTILO-CO-ÁCIDO ACRÍLICO) Y NANOTUBOS DE CARBONO

García Núñez José Julio¹, Nuño-Donlucas Sergio Manuel¹,

¹Universidad de Guadalajara- gigio@cencar.udg.mx;

En este trabajo se hizo un estudio térmico de nanocompuestos preparados con una matriz de poli(acrilato de butilo-co-ácido acrílico) reforzada con nanotubos de carbono (CNTs) funcionalizados con cloruro de tionilo. Los nanocompuestos se prepararon por polimerización in situ de los co-monómeros de ácido acrílico y acrilato de butilo en emulsión. Los nanotubos de carbono se sintetizaron por deposición química en fase vapor usando nitrato férrico como catalizador. Los CNTs se purificaron con vapor de agua sobrecalentada a 600 °C durante 2 horas, posteriormente fueron tratados con una solución de nítrico y funcionalizados con cloruro de tionilo. Espectros obtenidos por espectroscopia de infrarrojo de los CNTs funcionalizados indican que el cloruro de tionilo reacciona con los átomos de carbono de las paredes de los CNTs. Termogramas obtenidos por calorimetría diferencial de barrido de los nanocompuestos y de la matriz de PAB-co-AA, muestran que la inclusión de los CNTs funcionalizados provoca cambios en el valor de la temperatura de transición vítrea de la matriz polimérica, respecto a lo observado en el PAB-co-AA puro.

NAN-C-06

APARATO PARA LA PRODUCCIÓN DE NANOFIBRAS: ANDAMIAJE DE TEJIDO DURO DENTAL

Caldu Tania¹, Montiel Raul², Maciel Alfredo¹,

¹Instituto de Investigaciones en Materiales, Unam, Apdo 70-360, México D.f.04510- ;²Uam-I- luar@xanum.uam.mx;

Se diseña y contruye un aparato usado en la producción de micro y nano-fibras a partir de la técnica conocida como "Electrospinning. Dicha técnica es primordial en la producción de estructuras (mayas) a escala micro y nanométrica para el soporte de tejidos dentales, dentro del proyecto: "Síntesis y Caracterización de Polimetacrilatos y Poliesteres para la restauración de tejido Duro. El diseño y construcción del aparato corresponde a una colaboración con el Dr. Alfredo Maciel y con el Dr. Ricardo Vera, este último, actualmente director del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM. Básicamente el dispositivo consiste de un colector de las nanofibras el cual será acoplado a un Inyector de fluido a alta presión (adquirido comercialmente). El diseño considera tanto la producción, como el sistema de recolección de las nano-fibras simultaneamente, así como también el diseño de una caja aislante para la protección del alto voltaje (max. 50 Kv) a lo operadores. Se presentan algunos ejemplos de la producción de nanofibras.

REC-C-01

CEMENTOS ALIGERADOS USANDO POLIESTIRENO RECICLADO

Carrillo Baeza J. Gonzalo¹, Lugo Alvarado Farit B.², Canché Escamilla Gonzalo¹, Martín Barrera César¹, Cruz-Estrada Ricardo Herbé¹,

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.c.- jgcb@cicy.mx;²Instituto Tecnológico de Mérida- ;

Los cementos aligerados son materiales de cada vez mas utilidad en el medio de la construcción debido a su bajo costo y reducción en peso estructural, donde el poliestireno expandido es el material aligerante más usado por economía y ligereza. El presente trabajo propone el remplazo de PS virgen de forma esférica, por uno proveniente del desecho, proveniente de embalajes, donde con un proceso previo de molienda se pueden obtener partículas de tamaño similar al material virgen (5 mm) aunque no en forma esférica. Las irregularidades que presentan las partículas molidas son evaluadas una vez incorporadas en los morteros de cemento, y estos a su vez son comparados con aquellos elaborados con material virgen, usando como parámetro de comparación un modelo de cemento sólido. Los resultados hasta el momento han mostrado una buena distribución de partícula en el cemento durante el mezclado, demostrando la factibilidad de usar este material de reciclado para estos procesos, donde se observó una pequeña desventaja en las esferas de PS, donde éstas tienden a flotar con más facilidad en la mezcla. Pruebas preliminares a compresión indican que las propiedades de esfuerzo son similares en ambos casos, donde se propone el remplazo del PS virgen por el reciclado, aprovechando el material de desecho, abaratando el proceso y contribuyendo al cuidado del medio ambiente.

REC-C-02

COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE COMPOSITE DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD Y FIBRAS DE AGAVE CON AGENTE DE ACOPLAMIENTO

Rentería Maite¹, Iñiguez Alejandro¹, Becerra Bruno¹, Jimenez Amezcua Rosa Maria¹, González-Núñez Rubén¹,

¹Universidad de Guadalajara- reurmaite@yahoo.es;

Composites de Polietileno de alta densidad y Fibras de Agave con un agente de acoplamiento basado en Polietileno y Anhídrido Maléico fueron preparados en una cámara de mezclado y en una extrusora de doble husillo. Se obtuvieron mezclas variando el 3, 5 y 10% en peso de fibra y 0, 3, 5 y 7% del agente de acoplamiento. Se analizaron los comportamientos reológicos de los composites obtenidos utilizando Polietileno de material virgen y de desechos sólidos urbanos. Los resultados de Torque contra tiempo de la cámara de mezclado indican una disminución en el torque y en la energía específica de mezclado, para aquellos sistemas donde se uso el agente de acoplamiento. Se obtuvo el índice de fluidez para obtener las propiedades de procesamiento de toda ola serie de materiales obtenidos. Se estudiaron las propiedades reológicas de toda la serie de materiales compuestos, a efectos comparativos, mediante un reómetro capilar, Rosand RhV7, con una temperatura de trabajo de 190°C, en un rango de velocidades de cizalla = 20-2000 s⁻¹ y con unas dimensiones de la boquilla longitud (l)=10mm, diámetro interior = 2mm. Los resultados de la variación de la viscosidad de cizalla y la viscosidad extensional con la velocidad de cizalla mostraron que de forma general aquellos materiales que incluyen en su formulación agente de acoplamiento se comportan como sistemas más homogéneos, y presentan una buena dispersión de las fibras en el seno de la matriz.

REC-C-03

SÍNTESIS DE PU A PARTIR DEL BHET DE LA DEPOLIMERIZACIÓN VÍA GLICÓLISIS DEL PET POST-CONSUMO

Herrera Reséndiz Juan Roberto¹, Estrada Monje Anayansi¹, López Ramírez Sagrario¹,

¹Ciatec, Ac.- jherrera@ciatec.mx;

Nuestra sociedad moderna produce una materia prima muy valiosa: la basura. Los plásticos forman una importante parte de la basura (45% en volumen) y entre éstos, el PET (Polietileno Tereftalato). En el año 2005 se consumieron alrededor de 700 mil toneladas de PET en México, en los vertederos de toda la República Mexicana, si se suman las cantidades que se consumieron los años anteriores, se estima que, en forma de botellas, existen más 5 millones de toneladas de este plástico. Es el PET un plástico de ingeniería con numerosas aplicaciones, el manejo inadecuado de los residuos, potencialmente representa un peligro. Reciclar ayuda a solucionar, en parte, los problemas ocasionados por los millones de toneladas de desechos sólidos producidos en todo el mundo.

El reciclado es el reproceso de los materiales, para acondicionarlos con el propósito de integrarlos nuevamente a un ciclo productivo como materia prima. El reciclado físico y el reciclado químico son alternativas de aprovechar el reciclado del PET.

El reciclado químico (depolimerización), es una reacción química, y no necesita los pasos de purificación indispensables para el reciclaje físico, utiliza el desecho plástico como fuente de materia prima para producir desde el material original hasta otros materiales con características diferentes.

En este trabajo se presenta los resultados del estudio de la depolimerización del PET post-consumo mediante glicólisis empleando acetato de zinc como catalizador. El producto obtenido de la depolimerización es la sal Bis-Hidroxi Etil Tereftalato (BHET), la cual se hace reaccionar con un grupo isocianato para obtener el poliuretano.

REC-C-04

COMPOSITES ESPUMADOS PRODUCIDOS A PARTIR DE MATERIALES DE DESECHO COMO SOPORTE DE BIOMASA PARA APLICACIONES AMBIENTALES

Robledo-Ortiz Jorge R.¹, Ramírez-Arreola Daniel E.¹, Gómez Hermosillo César¹, González-Reynoso Orfil¹, González-Núñez Rubén¹, Ramos Quirarte Juan¹,

¹Universidad de Guadalajara- robledo_jorge@hotmail.com;

La contaminación debida a materiales de desecho y compuestos tóxicos es un problema que ha sido relevante en las últimas décadas. Millones de toneladas de polímeros sintéticos son desechados cada año. Por otra parte, durante la producción de tequila, después del proceso de extracción del jugo de agave, una gran cantidad de fibra es generada convirtiéndose en material remanente. Existen algunas propuestas para el uso de estas fibras, por ejemplo, como componentes en procesos de composteo y producción de alimento para ganado, sin embargo estas aplicaciones no son suficientes para manejar la enorme cantidad de fibra generada. Una opción para el uso de estos desechos es la producción de materiales compuestos de fibras naturales y polímeros sintéticos conocidos como composites. Actualmente, los composites son utilizados principalmente en piezas para construcción como marcos de puertas y ventanas. En este trabajo se presenta como alternativa el uso de estos materiales como soporte para inmovilización de microorganismos. Para este fin, fueron extruidos composites espumados de fibra de agave y polietileno de desecho para posteriormente adherir bacterias en su superficie. Se estudió el desarrollo de biopelículas en la superficie de los composites mediante microscopia SEM y espectroscopia FTIR-ATR. Los composites con bacteria adherida fueron utilizados para degradar compuestos orgánicos en experimentos por lotes para obtener datos cinéticos experimentales de biodegradación, los cuales fueron modelados aplicando la ecuación de Monod.

REC-C-05

PERFILES A BASE DE POLIPROPILENO RECICLADO, ARCILLA QUÍMICAMENTE MODIFICADA CON L-LISINA Y FIBRA DE VIDRIO.

Sánchez-Vázquez Sandra Aline¹, Sánchez-Solís Antonio¹, Manero Brito Octavio¹,

¹Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Investigaciones en Materiales.- sanchez@servidor.unam.mx;

En estudios mecánicos se ha encontrado que en compuestos que presentan alta rigidez las cargas tienden a actuar como concentradoras de esfuerzo, constituyendo puntos débiles, que se oponen a la deformación plástica, como sucede en compuestos micrométricos. Por otro lado, cuando se utilizan nanopartículas éstas pueden seguir la deformación de las macromoléculas a las cuales están molecularmente asociadas y presentar conductas diferentes. Por lo anterior, en este estudio se desarrolló un material nanocompuesto a base de polipropileno reciclado, fibra de vidrio y arcillas químicamente modificadas con un aminoácido (L-lisina). Este nanocompuesto tienen las características apropiadas para poder ser procesado por las técnicas de extrusión e inyección de plásticos, y las propiedades necesarias para producir perfiles (tubos, mangueras, varas para la siembra de jitomate, etc) y láminas planas y acanaladas para techos. Se presentan propiedades mecánicas a tensión e impacto, microscopía electrónica de barrido y propiedades reológicas.

REO-C-01

SIMPLIFICACIÓN EN LA ELABORACIÓN DE LAMINADOS FIBROREFORZADOS POR EL MÉTODO DE INFUSIÓN

Carrillo Baeza J. Gonzalo¹, Xool Chuil Anhuar J.², Couoh Solís Fernando¹, May Pat Alejandro¹, Avilés Cetina Francis¹,

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.c.- jgcb00@gmail.com; ²Instituto Tecnológico de Progreso- ;

Los materiales compuestos fibroreforzados son materiales de ingeniería con una presencia cada vez más importante de uso cotidiano. La elaboración de materiales compuestos con fibra de vidrio y resinas termofijas, incluyendo la popular resina de poliéster, elaborada por método de infusión, ha demostrado ser un método muy eficaz para la elaboración de piezas que requieren el máximo desempeño de estos materiales de ingeniería. Es bien sabido que los materiales que involucran la elaboración de estos materiales por la técnica de infusión, generan gran cantidad de desperdicios: bolsa, selladores de goma, mangueras, malla difusora y sangrador. Por ello se decidió estudiar un método más simple pero igual de funcional, donde se puedan realizar los mismos trabajos con menos material, mayor rapidez y a menor costo. Los trabajos realizados hasta el momento de sustitución o simplificación de materiales, han llevado a eliminar el uso de materiales de importación como la película plástica para la elaboración de la bolsa de vacío, usando bolsas de uso comercial, obtenidas localmente, al igual que la sustitución de la goma adhesiva de importación por una equivalente de adquisición local igualmente. El resultado obtenido en los laminados con este innovador método, permitió la obtención de laminados con la misma calidad de consolidación que los laminados obtenidos con métodos y materiales tradicionales.

REO-C-02

DISPOSITIVO DE LIBERACIÓN SIMULTÁNEA DE DOS ESFERAS: ESTUDIO DEL DESCENSO EN UN FLUIDO VISCOELÁSTICO

Garduño Isaias¹, Montiel Raul², Manero Brito Octavio¹, Chavez Enrique¹,

¹Instituto de Investigaciones en Materiales y Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México- ; ²Área de Polímeros, Depto. de Física, Dcbi Universidad Autónoma- luar@xanum.uam.mx;

Se diseñó y construyó un dispositivo que permite la liberación simultánea de dos esferas para el estudio de su descenso en un fluido viscoelástico. En particular, se analiza el efecto del movimiento de la primera esfera sobre la segunda variando la distancia inicial entre ambas, el proceso de estructuración del fluido, así como también la presencia de cauda negativa y su influencia sobre la velocidad de descenso de las esferas. Para garantizar la reproducibilidad, factibilidad y definición de las condiciones iniciales del sistema esferas-fluido, el dispositivo de liberación se encuentra inmerso totalmente en el fluido. El diseño del dispositivo permite tanto la variación del diámetro de las esferas (1" a 1/8"), como la distancia inicial entre ellas (0 - 15 cm). El sistema se mantiene estable ya que la liberación de las esferas se realiza por medio de un pequeño y súbito movimiento de las agujas liberadoras. El dispositivo diseñado es de gran versatilidad y de operación sencilla. Se presentan el diseño del dispositivo y los resultados preliminares del estudio.

REO-C-03

CARACTERIZACION REOLOGICA DE MUESTRAS ALMIDON DE PLATANO MACHO (NATIVO Y MODIFICADO POR ACETILACIÓN)

Rondan-Gomez Viridiana¹, Camacho-Salcedo Lourdes¹, García-Hernandez Edgar¹, Perez-Orozco Juan Pablo¹, Rendon-Villalobos J. Rodolfo²,

¹Instituto Tecnológico de Zacatepec- eddgarcia@hotmail.com; ²Centro de Productos Bioticos-Ipn- ;

Se realizó la caracterización reológica de almidón nativo de plátano macho y de dos almidones modificados por acetilación con relaciones 1:3 y 1:4 (g almidón:mL anhídrido acético) utilizando 2 mL de una solución 1:1 de NaOH como catalizador.

Para el evaluar el comportamiento Tan vs. Temperatura se realizó una corrida desde temperatura ambiente hasta 90°C. Se observó que el almidón nativo muestra una estructura cristalina y un estado elástico que predomina sobre un estado viscoso. Así también, a una temperatura de 72°C aproximadamente el almidón nativo pasa por un estado de transición, en el cual su estructura sufre un rearrreglo. En el almidón acetilado con proporción 1:4, ocurre un estado de transición a una temperatura de 72°C aproximadamente, se observa en su estructura una aparente gelatinización y se muestra como una estructura altamente cristalina. El almidón con proporción 1:3 adquiere un estado elástico desde el inicio de la prueba, su estructura no presenta cambios respecto a la temperatura y no existió un estado de transición de fases en su estructura.

En la prueba de Módulo vs. Frecuencia se observó que en la estructura del almidón nativo predomina un carácter viscoso sobre el carácter elástico y su estructura es amorfa. En el almidón acetilado con una proporción 1:4 se observa una estructura cristalina. En el almidón acetilado con proporción 1:3 se presenta un mayor carácter elástico que un carácter viscoso, además se mostró como un gel fuerte cuya estructura no sufre cambios respecto a la frecuencia debido a que existe una interacción entre las moléculas del almidón al presentar valores de G' y G'' elevados respecto a las otras muestras.

En la prueba de viscosidad se utilizó una velocidad de cizalla de 0 a 600 s⁻¹. Se observó que el almidón nativo presenta una menor viscosidad que el almidón 1:3, el cual fue más viscoso, el almidón 1:4 presenta la menor viscosidad observándose como un líquido newtoniano no estructurado como consecuencia de su poca solubilidad en agua.

REO-C-04

REOLOGIA LINEAL Y NO LINEAL DE MATERIALES COMPUESTOS DE (POLIPROPILENO/PPMA) Y CELULOSA DE AGAVE

Fernandez Escamilla Victor Vladimir A.¹, Sanjuan Joel², Canché Escamilla Gonzalo³, Moscoso-Sánchez Francisco J.⁴, Alaniz Yurivia⁴, Arrañaga Cesar⁴,

¹Universidad de Guadalajara- vladimir.fernandez@cuci.udg.mx; ²Universidad de Guadalajara- ; ³Centro de Investigación Científica de Yucatán- ; ⁴Universidad de Guadalajara- ;

En los últimos años, el uso de fibras naturales como reforzamiento de materiales compuestos ha sido ampliamente utilizado en polímeros termoplásticos. La gran cantidad de las investigaciones se centran en el uso de fibras de celulosa como reforzamiento de polímeros debido a que ofrece grandes ventajas, por ejemplo, es un abundante recurso renovable, tiene bajo costo, buena flexibilidad en el procesamiento, baja densidad, alta rigidez y esfuerzo, y además, es biodegradable. Los materiales compuestos reforzados con fibras de celulosa consiguen una mejor resistencia a la fatiga, mejor rigidez y una mejor relación resistencia-peso. En este trabajo se reporta la reología lineal y no lineal de materiales compuestos espumados y sin espumar formados con una matriz de polipropileno (PP) injertado con anhídrido maleico (PPMA) como agente compatibilizante y fibra de celulosa extraída del agave tequilana weber var. azul como una función del contenido de celulosa en la matriz. Los resultados señalan que al incrementarse la cantidad de celulosa, aumentan las propiedades viscoelásticas del material (módulos elástico y viscoso y viscosidad de corte). Este incremento está relacionado con la interacción de las fibras de celulosa de agave con la matriz de PP aportando rigidez y elasticidad.

REO-C-05

ESTUDIO DEL PROCESO DE INYECCIÓN Y TERMOFORMABILIDAD DE POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO BASADO EN POLIBUTADIENO ALTO CIS

Díaz de León Ramón¹, Acuna Vazquez Pablo¹, Díaz Elizondo Jose¹, Zendejo Francisco¹, Palacios Mario¹,

¹Centro de Investigación en Química Aplicada- rdeleon@ciqa.mx;

Se estudio efecto de distintas variables del proceso de moldeo por inyección y termoformado sobre propiedades mecánicas y distribución de espesores de pared (DEP) respectivamente en poliestireno de alto impacto basado en polibutadieno alto cis. En ambos procesos se utilizó un diseño de experimentos factorial 2³. En el proceso de inyección se manipularon la temperatura de inyección (Ti), presión de inyección (Pi) y presión de sostenimiento (Ps) y se encontró que la resistencia al impacto disminuye al aumentar tanto la Ti como la Ps y aumenta al incrementar la Pi. Bajo las condiciones evaluadas, la resistencia al impacto varió entre 124-153 J/m. En cuanto al proceso de termoformado se variaron la presión del asistente (Pa), tiempo de calentamiento de la hoja (Tc) y tiempo de cerrado del molde (t) y se observó que al aumentar la Pa y Tc el DEP aumenta, sin embargo, al aumentar el t disminuye el DEP. El DEP varió entre 0.0049-0.0083

REO-C-06

ESTUDIO REOLOGICO DE POLIOLEFINAS UTILIZADAS EN PROCESO DE EXTRUSION SOPLADO

Martínez Ramírez Paola¹, Rivera Armenta José Luis¹, Longoria Lugo Luis², Gutierrez-Villarreal Mario³, Mendoza-Martínez Ana María¹,

¹Instituto Tecnológico de Ciudad Madero- jlriveraarmenta@yahoo.com; ²Indelpro, S.a. de C.v.- ; ³Centro de Investigación en Química Aplicada- ;

El procesado de los materiales plásticos implica la deformación de los mismos hasta obtener la forma deseada y fijación de sus propiedades mediante enfriamiento o por medio de una reacción química, involucrando el flujo del polímero fundido en algún momento durante el proceso. Un estudio del comportamiento del flujo del material en estado fundido es esencial, si se quiere comprender las operaciones de procesado. Uno de los procesos de transformación es la extrusión soplado, donde se produce películas delgadas de materiales que se utilizan principalmente como empaques para alimentos. El PP constituye uno de los polímeros más empleados en el proceso de extrusión, sin embargo este material es uno de los polímeros lineales que exhiben como propiedades, una baja fuerza de fundido y un débil comportamiento de endurecimiento por deformación; por esta razón, la resina ha sido difícil de procesar en el moldeo por soplado, método de proceso denominado de flujo extensional que es generalmente inadecuado para el PP. Las propiedades mecánicas de los polímeros son una consecuencia de la composición química y de su estructura molecular, por lo que podemos usar la reología como técnica de análisis para medir las propiedades mecánicas de un material y relacionar sus diferencias en cuanto a estructura molecular y composición. Este trabajo está enfocado principalmente al estudio del efecto de la estructura molecular del homopolímero de PP de estructura lineal sobre sus propiedades reológicas y el impacto de estas diferencias, durante su aplicación en un proceso de extrusión de película soplada.

REO-C-07

ESTUDIO DE LA INDUCCIÓN DE FASE EN POLIPROPILENO ISOTÁCTICO EN UN EXTRUSOR MONOHUSILLO

Navarro Pardo Fabiola¹, Morales Cepeda Ana Beatriz¹, Lozano Ramirez Tomas², de Alva Salazar Hugo Eduardo¹,

¹Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, División de Estudios de Posgrado e Investigación- faby.navpard@gmail.com; ²Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Tamaulipas- ;

Se han reportado tres formas cristalinas de polipropileno isotáctico, la monoclinica, hexagonal y la triclinica. La forma muestra mejores propiedades mecánicas, incluyendo mejorada elongación al rompimiento y resistencia al impacto. Esta puede ser obtenida por algunas técnicas tales como la adición de agentes nucleantes, cristalización a través de un gradiente de temperatura o a través de un esfuerzo cortante. Numerosos estudios han sido reportados sobre el reforzamiento de polipropileno con diferentes métodos pero la mayoría están basados en la incorporación de aditivos. Solo un número limitado de estudios involucran la técnica empleada en este trabajo. Mediante este proyecto se comprobó que la fase de polipropileno isotáctico puede ser obtenida a través de un esfuerzo cortante en un extrusor monohusillo, al procesarse a 4 diferentes velocidades del husillo (de 40 a 160 rpm), utilizando dos geometrías diferentes de filtro en forma de capilares de 2 mm, una corta y otra larga y con dado de cinta. La capacidad y efectividad de la inducción de la fase cristalina fue probada mediante las técnicas de Difracción de Rayos X y Calorimetría Diferencial de Barrido y Microscopía de Luz Polarizada. Los análisis mostraron que las condiciones bajo las cuales se obtiene la mayor cantidad de la fase (alrededor de 13%), son a 40 rpm filtro corto, donde el contenido de la fase se observa una tendencia a disminuir a medida que la velocidad del husillo aumenta (de 13% a 0.89%) con lo que se comprobó que la técnica y geometría del filtro favorece la formación de esta fase.

REO-C-08

STUDY OF THE RHEOLOGICAL BEHAVIOR OBSERVED ON ASPHALTS-POLYMER BLENDS: EFFECT OF THE HYDROGENATION OF SBS

Medina Torres Luis¹, Herrera-Nájera Rafael¹, García-Guzman Gustavo¹, Xicohtencalt-Serrano Hugo¹, Calderas García Fausto²,

¹Facultad de Química, E, Universidad Nacional Autónoma de México, C.p.04510, Mexico., D.f. Unam-rherrern@servidor.unam.mx;²Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, C.p.04510, México., D.f.- ;

Considering the importance of the asphalts-polymer interaction for improving the performance of polymer-modified asphalts (PMAs), this work reports the effects of the commercial poly(styrene-block-butadiene-block-styrene-block) (SBS) polymers and their different grades of hydrogenation resultant poly(styrene-block ((butadiene)1-x-(ethylene-cobutylene)x)-block-styrene-block) (SBEBS), on the morphology and rheological behavior of asphalts-polymer blends with polymer content of 3 and 10 % w/w . The asphalts were obtained from Salamanca-Mexico, and the blends were prepared by hot-mixing procedure. Fluorescence microscopic images indicate that all blends are heterogeneous, with both polymer-rich and maltenes-rich phases. The rheological behavior of the blends was determined from oscillatory shear flow data. Analysis of the G' , G'' , and G^* moduli, and as a function of oscillatory frequency for various temperatures indicate that asphalts behave as a pseudo homogeneous viscoelastic material that can dissipate stress without undergoing structural changes, and also that all asphalts-polymer blends are more viscoelastic than the neat asphalts depending on both the characteristics and amount of the added polymer. The blends prepared with SBEBS are more viscoelastic and possess higher elasticity than those prepared with SBS. The results led to the conclusion that the microstructure of the elastomeric block of the SBS and SBEBS plays an important role in determining the rheological behavior of their asphalts blends.

REO-C-09

ANÁLISIS FOTOELÁSTICO DE ESFUERZOS INDUCIDOS EN UNA GRIETA PUENTEADA CON UNA FIBRA. GEOMETRÍA CRACK-BRIDGING

Vázquez-Rodríguez José Manuel¹, Díaz-Flores Laura L.¹, Herrera Franco Pedro Jesús², González-Chi P. Ivan²,

¹Universidad Juárez Autónoma de Tabasco- jose.vazquez@daia.ujat.mx;²Centro de Investigación Científica de Yucatan- ;

Las imágenes de los patrones fotoelásticos de la geometría de Crack-bridging se usaron para medir y analizar la distribución del esfuerzo cortante interfacial en la interfase formada entre una fibra termoplástica de polietilentereftalato y una matriz termofija resina epoxy (PET/Epoxy). La técnica de fotoelasticidad permitió observar la distribución del esfuerzo cortante interfacial y seguir el proceso de falla in-situ de las probetas. El esfuerzo cortante interfacial máximo fue localizado sobre la superficie de la fibra a una distancia de 2.5 veces el diámetro de la fibra a partir del borde del bloque de resina en la geometrías Crack-bridging. El esfuerzo cortante interfacial máximo para la geometría de Crack-bridging fue de 1.41 MPa.

La técnica de fotoelasticidad fue usada para localizar las direcciones de los esfuerzos principales. Las trayectorias de los esfuerzos principales consisten de dos familias de curvas ortogonales, una de las cuales corresponde al esfuerzo principal 1 (algebraicamente más grande) y la otra a los esfuerzos principales 2. Las direcciones de los esfuerzos principales 1 y 2 convergen en un plano localizado sobre la superficie de la fibra en el punto donde fue localizado el esfuerzo cortante interfacial máximo en las probetas de Pull-out. Finalmente, los modos de falla I y II fueron asociados con las direcciones de los esfuerzos principales en una probeta de Pull-out para explicar la falla interfacial.

REO-C-10

EFFECTS OF RANDOM LONGITUDINAL VIBRATIONS ON THE POISUILLE FLOW OF A COMPLEX LIQUID

Herrera E. Emilio¹, Calderas García Fausto¹, Medina Torres Luis¹, Sánchez Olivares Guadalupe¹, Sánchez-Solís Antonio¹,

¹*Unam- emilio_ed@hotmail.com;*

In this work, the rectilinear Poiseuille flow of a complex liquid flowing in a vibrating pipe is analyzed. The pipe wall performs oscillations of small amplitude that can be adequately represented by a weakly stochastic process, for which a perturbation solution scheme is suggested. The flow is analyzed using the Bautista-Manero-Puig (BMP) constitutive equation, consisting on the Upper-Convected Maxwell equation coupled to a kinetic equation to account for the breakdown and reformation of the fluid structure. A drastic enhancement of the volumetric flow rate is predicted in the region where the fluid experiences pronounced shear-thinning. Finally, flow enhancement is predicted using experimental data reported elsewhere for wormlike micellar solutions of cetyl trimethyl ammonium tosylate (CTAT).

SQP-C-01

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLIAMIDAS SULFONADAS BFA/DABS/ISO Y HFA/DABS/ISO

Pérez Padilla Yamile¹, Aguilar-Vega Manuel de Jesús¹, Loría Bastarrachea María Isabel²,

¹*Centro de Investigación Científica de Yucatán A.c., Unidad de Materiales, Calle 43 No. 130, Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yuc. México- padillapy@cicy.mx;* ²*Síntesis y Caracterización de Copoliamidas Sulfonadas Bfa/Dabs/iso y Hfa/Dabs/iso- ;*

En este trabajo, se prepararon dos series de copoliamidas sulfonadas con diversos grados de sulfonación. Las copoliamidas se obtuvieron de 4,4'-(9-Fluoreniliden)dianilina, BFA, y ácido 2,4-diaminobenzenosulfónico, DABS, y 4,4'-(hexafluoroisopropiliden)dianilina, HFA, y DABS a partir de una reacción de policondensación empleando ácido isoftálico, ISO, como comonomero. Se prepararon membranas a partir de las diferentes copoliamidas sulfonadas empleando dimetilacetamida, DMAc como disolvente por el método de solución-evaporación. El análisis por FTIR evidenció la presencia de grupos sulfónicos. Las membranas presentaron buena estabilidad térmica. Los resultados de % absorción de agua e intercambio iónico mostraron que la membrana HFA/DABS/ISO-50 presenta valores de superiores a los obtenidos con la membrana comercial de Nafion 115, a las mismas condiciones de prueba. Esta última membrana es un posible sustituto con mayor estabilidad para su uso como electrolito en celdas de combustible y procesos iónicos a temperaturas mayores a las usadas en la actualidad.

SQP-C-02

INITIAL STAGE IN THE 4-OXO-TEMPO-MEDIATED THERMAL COPOLYMERIZATION OF STYRENE/MALEIC ANHYDRIDE: KINETICS AND SIMULATIONS

Mota Morales Josué David¹, Quintero Ortega Iraís Amaranta¹, Saldívar-Guerra Enrique², Luna Bárcenas J. Gabriel¹, Percino Zacarias M. Judith³, Chapela Castañares Victor Manuel³,

¹Cinvestav Unidad Querétaro- jmota@qro.cinvestav.mx; ²Centro de Investigación en Química Aplicada- ; ³Benemérita Universidad Autónoma de Puebla- ;

In this work we study the mechanism and kinetics of the spontaneous copolymerization of styrene (S) and maleic anhydride (MA) in the presence of 4-oxo-TEMPO. The copolymerization of S with electron acceptor monomers such as MA and acrylonitrile has been the subject of extensive mechanistic discussions. From the scientific and technological viewpoint it is important the understanding and confirmation of mechanisms present in the NMR Copolymerization of S/MA, and the development of the associated kinetic constants. It is worth noting that commercialization of S/MA copolymer in the polymers market is mature; however, it has recently begun the research on the reaction mechanisms; also the kinetics of this phenomenon has not been studied yet in detail. S and MA copolymers were synthesized by NMRP in a wide range of styrene-maleic anhydride and styrene-nitroxide proportions at 125°C. Conversion rate of these experiments in a time period was measured to obtain a maximum of 20% conversion. From these experiments, induction period or severe retardation of the initial polymerization stages in the NMR autopolymerization of S/MA are both evaluated and discussed. The simulations of the experimental data lead to regimes that depend upon the nitroxide concentration. In this study, we made a first-approach to the rate constant values for the proposed reactions. This first-approach only works for certain MA and nitroxide concentration and it remains a challenge to extend the model to other concentration regimes.

SQP-C-03

SÍNTESIS DE HIDROGELES DE ACRILAMIDA Y DIMETILACRILAMIDA Y DETERMINACIÓN DE SU CAPACIDAD DE ABSORBER NaCl

Cortes Ortega Jorge Alberto¹,

¹Universidad de Guadalajara- jorcortes@hotmail.com;

Resumen.

Los hidrogeles son redes poliméricas que se hinchan considerablemente en presencia de agua manteniendo su forma hasta alcanzar un equilibrio fisicoquímico. Además de esta propiedad, los hidrogeles poseen otras características importantes tales como: hidrofiliidad, insolubilidad en agua y consistencia blanda. La hidrofiliidad de estos materiales se debe a la presencia de grupos compatibles con agua tales como -OH, -COOH, -CONH₂, -SO₃H. Usualmente, el grado de hinchamiento de los hidrogeles depende del pH y la salinidad del medio en que se encuentran, así como la temperatura y la composición de monómeros. En el presente trabajo se prepararon soluciones de pregel al 5%, 10%, 15% y 20% de acrilamida (AM) y dimetilacrilamida (DIMA), con 1% de agente entrecruzante con respecto de los monómeros y se inicio la reacción con persulfato de potasio al 1%. Obteniéndose geles con diferente grado de flexibilidad e hinchamiento. Enseguida se colocaron en agua destilada, en soluciones saturadas y al 50% de saturación de NaCl. Se siguió la cinética de hinchamiento y se midió la capacidad de absorber NaCl de estos materiales.

SQP-C-04

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS INICIADORES ATRP Y AGENTES RAFT

Soriano-Moro J. Guillermo¹, Percino Zacarias M. Judith¹, Chapela Castañares Victor Manuel¹, Cerón Margarita¹,

¹Laboratorio de Polímeros, Centro de Química, Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla- guillermo.soriano@icbuap.buap.mx;

Se reporta la síntesis y caracterización de 2 iniciadores ATRP y 2 agentes RAFT, los cuales contienen en su estructura grupos R idénticos a los radicales generados durante la polimerización de los monómeros (S)- -metilbencilmacetilamida (S--MBMA) y -metilbencilmacetilato (-MBM). Tal estrategia permitirá optimizar el carácter viviente/controlado en las polimerizaciones ATRP y RAFT de tales monómeros. La síntesis de los iniciadores ATRP (halogenuros de alquilo) se llevo a cabo mediante una reacción de condensación entre un alcohol o una amina con un halogenuro de acilo, en tanto que los agentes RAFT se prepararon a partir de reactivos de Grignard/disulfuro de carbono con halogenuros de alquilo. La caracterización de los agentes de control se llevo a cabo por IR, RMN y masas

SQP-C-05

HIDROGELES DE POLI(VINIL ALCOHOL) ENTRECruzADOS CON POLI(ETILÉN GLICOL): ESTUDIOS DE HINCHAMIENTO Y LIBERACIÓN DE FÁRMACOS

Gadea-Pacheco José Luis¹, Nuño-Donlucas Sergio Manuel², Katime Issa¹, Cesteros Luis Carlos¹,

¹Universidad del País Vasco- ;²Universidad de Guadalajara- gigio@cencar.udg.mx;

En este trabajo se presenta un estudio sobre el hinchamiento y liberación de fármacos de hidrogeles sintetizados con poli(vinil alcohol) (PVA) entrecruzado químicamente mediante una reacción de esterificación con poli(etilenglicol) (PEG). Los hidrogeles se sintetizaron con diferentes relaciones (en % masa) de ambos polímeros (desde 10 hasta el 50% de PVA). De igual forma, se realizó un estudio comparativo con hidrogeles de PVA hidrolizados. Para esto se aprovechó PVA con diferentes grados de hidrólisis: 80, 58, 45 y 32%. El peso molecular de los polímeros utilizados fue de 600 y 80,000 g/mol para el PEG y PVA, respectivamente. El grado de hinchamiento en el equilibrio de los hidrogeles obtenidos varió entre 4 y 26% dependiendo del contenido de PEG y del grado de hidrólisis de PVA en el gel. La velocidad de hinchamiento de todos los hidrogeles sintetizados se ajustó a una cinética de segundo orden. La teofilina fue empleada para realizar estudios de liberación de fármaco. La liberación estuvo regulada fundamentalmente por el grado de entrecruzamiento del hidrogel. Así, a medida que aumentó la concentración de PEG y, por tanto, se incrementó el grado de entrecruzamiento, el porcentaje de liberación de fármaco disminuyó. Las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro CINTRA-303 a una longitud de onda de 271 nm. El medio empleado para la liberación fue una solución Tampón de pH 5.0 y los experimentos se realizaron a una temperatura de 37°C.

SQP-C-06

NANOPARTÍCULAS DE REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS DE POLI(ACRILAMIDA)/POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) PREPARADAS VIA MICROEMULSIÓN INVERSA

Torres Rendón José Guillermo¹, Sánchez Díaz Juan Carlos¹, Ortega-Gudiño Pedro¹, Puig Jorge E.¹,

¹Universidad de Guadalajara- jgtr00@yahoo.com.mx;

Nanopartículas de redes poliméricas interpenetradas (IPN por sus siglas en inglés Interpenetrating Polymer Networks) de acrilamida/ácido acrílico fueron preparadas mediante polimerización por microemulsión inversa. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) fue utilizada para examinar la estructura molecular de las nanopartículas obtenidas. La morfología esférica de las nanopartículas fue confirmada utilizando microscopía de fuerza atómica. Mediante la técnica de dispersión de luz cuasielástica se midió el tamaño de la partícula (~20 nm de diámetro) y se examinó la respuesta de hinchamiento a diferentes temperaturas. El hinchamiento de las nanopartículas IPN es sensible a variaciones de temperatura.

SQP-C-07

HOMOPOLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO Y METACRILATO DE METILO EN MASA, CONTROLADA POR AGENTE RAFT

Ortega Rodríguez Luis Eulalio¹, **García Morán Pedro Raymundo**², **Jaramillo Soto Gabriel**², **Vivaldo Lima Eduardo**³, **Tenorio López José Alfredo**¹,

¹Universidad Veracruzana- alftenori@yahoo.com; ²Universidad Nacional Autónoma de México- ; ³Universidad Nacional Autónoma de México- ;

Se reportan los resultados del estudio experimental de la polimerización en masa del metacrilato de metilo (MMA) y estireno por RAFT, utilizando N,N-Azo-bis-isobutironitrilo, (AIBN) como iniciador y ácido S-(tiobenzoil)tioglicólico como controlador. Se analizó el efecto de la relación [RAFT]/[iniciador] sobre la rapidez de polimerización, pesos moleculares y polidispersidad, así como el efecto que tiene la temperatura sobre dichas respuestas.

En la polimerización RAFT de MMA, el ácido S-(tiobenzoil) tioglicólico parece no tener efecto sobre el comportamiento de la reacción al ser empleado como agente controlador, ya que el perfil de conversión es prácticamente el mismo con y sin él. Los perfiles de pesos moleculares promedio no muestran un crecimiento lineal conforme la conversión se incrementa y se obtienen valores altos de polidispersidad.

Para la polimerización RAFT de estireno, el ácido S-(tiobenzoil) tioglicólico si mostró cierto carácter controlado/"viviente". Al aumentar el valor de la relación [RAFT]/[Iniciador], con concentración de iniciador constante, se observa que la rapidez de polimerización se hace más lenta. Además, los perfiles de pesos moleculares promedio contra conversión crecen con cierto grado de linealidad.

SQP-C-08

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE POLIMETACRILATOS DE ALQUILO CON DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS ANGOSTA Y ALTA SINDIOTACTICIDAD

Pérez García María Guadalupe¹, Puig Jorge E.¹, Arellano Martín¹, Mendizábal Mijares Eduardo¹, Aguilar Martínez Jacobo¹,

¹Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías- puig_jorge@hotmail.com;

En este trabajo se reporta la síntesis de nanopartículas de poli(metacrilatos de alquilo) con alta sindiotacticidad y distribución de tamaños angostas mediante polimerización semi-continua en heterofase bajo condiciones ávidas de monómero. El efecto de la velocidad de adición de monómero en la cinética de reacción, tamaño de partícula, distribución de tamaños de partícula y tacticidad es examinado.

SQP-C-09

MODIFICACIÓN MORFOLÓGICA EN LA SÍNTESIS POR LOTES DE HIPS MEDIANTE LA INCORPORACIÓN DE POLIÓXIDO DE FENILENO

Díaz de León Ramón¹, Cadenas Pliego Gregorio¹, Acuna Vazquez Pablo¹, Díaz Elizondo Jose¹, Espinosa Méndez Alejandro¹,

¹Centro de Investigación en Química Aplicada- rdeleon@ciqa.mx;

Se sintetizaron diferentes poliestirenos de alto impacto empleando polibutadieno (PB) alto cis, en ausencia y presencia de polióxido de fenileno (PPO). La concentración empleada de PB fue de 8 % P/P, mientras que la concentración del PPO varió entre 5 -10 % P/P. Se empleó la técnica de polimerización masa1-masa2, empleándose 0.1 % P/P de perbenzoato de terbutilo como iniciador. La primera etapa se condujo a 60 rpm a una temperatura de 110 °C. Mientras que la segunda etapa estática, se condujo a 150 °C. La presencia de PPO promueve un retardo considerable en la velocidad de polimerización debido a la fuerte interacción con los radicales presentes en el sistema de reacción. Asimismo, provoca el crecimiento de la estructura morfológica de la fase dispersa, obteniéndose partículas en el orden de 6 μ m altamente ocluidas. A pesar del mayor tamaño de partícula presentado por el HIPS con PPO, su resistencia al impacto fue menor en comparación con el HIPS blanco sin PPO. En términos dinámico-mecánicos, el módulo de almacenamiento del HIPS con PPO al 10 % P/P fue el menor obtenido.

SQP-C-10

SÍNTESIS IN SITU DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EN MICROGELES TERMOSENSIBLES. UN ESTUDIO PRELIMINAR.

Lara-Ceniceros Tania E.¹, Licea-Jiménez Liliana¹,

¹Cimav-Unidad Monterrey- tania.lara@cimav.edu.mx;

Una serie de microgeles termosensibles han sido sintetizados vía polimerización radicalica en medio acuoso. Se trata de microgeles de copolímeros basados en poli(NIPAM-co-AM) y poli(NIPAM-co-AS) sintetizados con variación en la composición molar alimentada en el inicio de la reacción. También se estudió el efecto de la cantidad de agente entrecruzante (MBA) utilizado en la polimerización para variar el grado de entrecruzamiento. Una vez purificados los microgeles se sintetizaron in situ nanopartículas de plata (AgNP's) mediante una reducción de las sales de plata (AgNO₃) con NaBH₄. Las AgNP's han demostrado ser materiales antibacterianos, además de ser amigables desde un punto de vista ambiental. Se propone que el uso del AS y AM promueven sitios de interacción con los grupos amida de la NIPAM, delimitando físicamente los "nanoreactores" donde se lleva a cabo la reducción de las sales de plata para la obtención de sus correspondientes nanopartículas. Al mismo tiempo se propone que la obtención de nanopartículas de menor tamaño pueden ser obtenidas empleando un hidrogel altamente entrecruzado. Las mediciones de la LCST del sistema muestran un desplazamiento a temperaturas mayores al aumentar la concentración de AM y AS en el copolímero.0

SQP-C-11

SÍNTESIS DE HIDROGELES DE ÁCIDO ACRÍLICO-ACRILAMIDA-AMPS COMO CAPTADORES DE METALES PESADOS EN SOLUCIÓN.

Orozco Guareño Eulogio¹, Hernández Olmos Saira Lizeth¹, Gómez Salazar Sergio², Mendizábal Mijares Eduardo³,

¹) Laboratorio de Físicoquímica del Departamento de Química del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías de la Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino García Barragán 1451, Guadalajara, Jal. 44430, Mexico.- euguareno@yahoo.com.mx; ²) Departamento de Ingeniería Química del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías de la Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino García Barragán 1451, Guadalajara, Jal. 44430, Mexico.- ; ³) Laboratorio de Físicoquímica del Departamento de Química del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías de la Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino García Barragán 1451, Guadalajara, Jal. 44430, Mexico.- ;

Los hidrogeles basados en monómeros acrílicos exhiben combinaciones interesantes en cuanto a sus propiedades de hinchamiento y su capacidad para quelar a ciertos metales^{1,2}. Estas propiedades dependen de variables tales como el tipo y cantidad de monómero utilizado en la síntesis del hidrogel. Los responsables de la quelación del ion metálico son ciertos grupos funcionales que colocados a lo largo de la red polimérica puedan interactuar con ellos. Los grupos hidrofílicos, dependiendo de sus propiedades químicas, son capaces de atrapar iones tales como Cu(II), Pb(II), Ni(II) e incluso Co(II).

En este trabajo fueron sintetizados hidrogeles con tres monómeros acrílicos, como son la acrilamida (AM), el ácido acrílico (AA), y el ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (AMPS). El primero proporciona a la cadena del polímero formado, una gran cantidad de grupos amida, el segundo carbonilos e hidroxilos y el tercero, grupos sulfónicos. Se usaron diferentes relaciones en masa de dichos monómeros para evaluar la dependencia de la cantidad de monómero utilizado, siendo en por ciento masa de cada uno de 25-25-50, 50-25-25, 25-50-25. Estos terpolímeros fueron entrecruzados con etilen glicol dimetacrilato (EGDM) mediante polimerización en solución de radicales libres. De este agente entrecruzante y con el propósito de evaluar tanto su poder de hinchamiento y la capacidad de quelación de metales se utilizaron 1, 3 y 5 % masa en base a la cantidad total de monómeros. Los hidrogeles fueron molidos y tamizados para obtener granulos con entre 0.21 y 1.19 mm. Se evaluó la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles en función del tiempo mediante un método gravimétrico y se determinó la captación de metal en un soluciones de 1000 ppm de Cu(II), Pb(II), Ni(II).

[1] Orozco Guareño E., López Ureta L., Cruz Barba L., Bautista F. and González A.. Journal of Polymer Science, part A: Polymer Chemistry, 2008, 46, 8,2667-2679.

[2] Dadhaniya P.V., Patel M.P., Patel M.P., J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem., part A, 44:7, 2007.769-777.

SQP-C-12

CORRELACION ENTRE LA DISTRIBUCION DE LA COMPOSICION DE LAS CADENAS FORMADAS EN COPOLIMERIZACIONES EN EMULSION SEMBRADAS SEMICONTINUAS Y EL COMPORTAMIENTO MECANODINAMICO DEL POLIMERO FORMADO

González-Ortiz Luis Javier¹, Aranda García Francisco José¹, Nuñez-Pérez Francisco Augusto¹, Sánchez-Peña María Judith¹, Jasso Gastinel Carlos Federico¹,

¹Universidad de Guadalajara- ljglez@yahoo.com.mx;

Los polímeros de gradiente, obtenidos en masa mediante la difusión de un segundo monómero en una matriz polimérica, han demostrado ser una opción que permite obtener propiedades mejoradas. La idea básica que sustenta el comportamiento de dichos materiales, ha sido aplicada a la polimerización en emulsión, modificando la relación comonomérica alimentada a un látex siembra, generando, de esta forma, materiales conteniendo cadenas copoliméricas cuya composición cambia grandemente lo largo de la reacción (CCV). Sin embargo, no existe una correlación simple entre el comportamiento mecanodinámico de los CCV y la distribución de la composición de sus cadenas; ante ello, el presente trabajo busca aportar conocimiento en dicha área. Así, mediante polimerizaciones en emulsión sembradas semicontinuas con alimentación comonomérica variable, fueron sintetizados 16 CCVs para el sistema estireno/acrilato de butilo, donde fueron utilizadas dos siembras de poliestireno (D_p : ~30 nm o, ~350 nm), considerando 4 relaciones comonoméricas globales (85/15, 70/30, 50/50 o, 30/70) y 2 tiempos de alimentación (2 h u 8 h). En cada reacción, fueron seguidas, respectivamente, las evoluciones globales de la conversión (gravimétricamente) y de la composición (¹H-RMN); a partir de dicha información fue estimada, para cada material, la distribución de la composición de sus cadenas copoliméricas. Se encontró que, la evolución de los módulos de almacenamiento con la temperatura puede ser, al menos cualitativamente, explicada como consecuencia de la distribución de composiciones estimada. Los resultados obtenidos permiten establecer que, los CCVs constituidos por cadenas cuya composición cubra un intervalo amplio, son materiales que pueden presentar comportamientos mecanodinámicos de interés tecnológico, abriendo con ello un campo de exploración para obtener materiales con propiedades “a la medida”.

SQP-C-13

DESARROLLO DE ADHESIVOS SENSIBLES A LA PRESIÓN BASE AGUA AUTORRETICULABLES

Carreón Moncada Iyali¹, Reyes Vielma Beatriz Elvira², Torres Rincón Silvia², Treviño Martínez María Esther²,

¹Facultad de Ciencias Químicas, Ua de C- ;²Centro de Investigación en Química Aplicada- esther@ciqua.mx;

Se reportan los resultados obtenidos al sintetizar látex del terpolímero formado por acetato de vinilo (VA), acrilato de butilo (BA) e isocianato de 3-isopropil-a,a,dimetilbencilo (TMI). Las polimerizaciones se llevaron a cabo a 40 oC utilizando un iniciador de tipo redox. Para estabilizar las emulsiones se utilizaron el dodecil bencensulfonato de sodio (SDBS) o Aerosol EF-810®. Se estudió el efecto del tipo y concentración del surfactante, la velocidad de adición del monómero y, la concentración del TMI, sobre la cinética de la reacción, el diámetro de partícula y, la estabilidad de los látex durante la polimerización y durante el almacenamiento. También se evaluó el desempeño de los látex en su aplicación como adhesivos sensibles a la presión (PSA's), encontrándose que el TMI mejora la resistencia interna y resistencia al tolueno de los adhesivos, sin afectar negativamente la pegajosidad de los mismos.

SQP-C-14

SÍNTESIS DE IONÓMEROS DE POLI(ACRILATO DE BUTILO-CO-ACRILATO DE POTASIO) Y POLI(ACRILATO DE BUTILO-CO-ACRILATO DE PLATA)

Acevedo Parra Héctor Rubén¹, Nuño-Donlucas Sergio Manuel¹, Puig Jorge E.¹,

¹Universidad de Guadalajara- gigio@cencar.udg.mx;

Ionómeros de poli(acrilato de butilo-co-acrilato de potasio) (PAB-co-AK) y poli(acrilato de butilo-co-acrilato de plata) (PAB-co-AAg) fueron sintetizados por polimerización en emulsión. Los monómeros de acrilato de potasio y acrilato de plata fueron sintetizados por reacciones de neutralización del ácido acrílico. Las cinéticas de polimerización de ambos ionómeros se evaluó por espectroscopia Raman y gravimetría. La evolución de tamaño de partícula se realizó por dispersión cuasielástica de luz (QLS). El éxito de la síntesis se confirmó por espectroscopia de infrarrojo. Por calorimetría diferencial de barrido se detectó la existencia de dos temperaturas de transición vítrea en los ionómeros de PAB-co-AK y PAB-co-AAg sintetizados a partir de formulaciones iniciales similares.

SQP-C-15

ADHESIVOS PARA MADERA AUTORRETICULABLES A TEMPERATURA AMBIENTE

García Pérez Ana Laura¹, Reyes Vielma Beatriz Elvira², Saade Caballero Hened², Treviño Martínez María Esther²,

¹Facultad de Ciencias Químicas, Ua de C- ;²Centro de Investigación en Química Aplicada- esther@ciqa.mx;

Se presentan los resultados obtenidos al preparar látex vinil-acrílicos funcionalizados con grupos isocianato mediante la polimerización en emulsión en semicontinuo del sistema acetato de vinilo (VA)/acrilato de butilo (BA)/ isocianato de 3-isopropil-a,a,dimetilbencilo (TMI). Se estudió el efecto de la velocidad de adición del monómero sobre la composición del copolímero y la conversión final. También se estudió el efecto del tipo y concentración de surfactante, contenido de sólidos y concentración del TMI, sobre la estabilidad de los látex durante la polimerización y durante el almacenamiento. Los látex fueron evaluados como adhesivos para madera y se encontró que la presencia del TMI mejoró considerablemente la resistencia de las uniones debido al entrecruzamiento a temperatura ambiente del polímero.

SQP-C-16

ELABORACIÓN DE NANO-PARTÍCULAS DE PLA VÍA EMULSIÓN- EVAPORACIÓN: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE PVA E INFLUENCIA DE LA MEZCLA PVA-SDS DURANTE ALMACENAMIENTO

Vargas Reyes Edna Lucia¹, Ramirez Contreras Jorge Carlos¹, Saldívar-Guerra Enrique¹,

¹Centro de Investigación en Química Aplicada- jramirez@ciqa.mx;

Se estudio el efecto de la concentración de estabilizador a dos velocidades de agitación durante la elaboración de nano-partículas de poli(acido láctico) (PLA) vía emulsión- evaporación. Como estabilizador coloidal se utilizó el poli(alcohol vinílico) (PVA) de Mw=31,000-50,000 en concentraciones de 3, 6, 9, 12 y 15 g/L agua a 13,500 y 17,500 rpm de agitación. Cada emulsión fue dividida en dos partes, la primera parte llamada testigo estuvo estabilizada únicamente con PVA (estabilizador estérico) mientras que la segunda parte además de tener PVA se le agregó una concentración conocida de dodecilsulfato de sodio (SDS) (estabilizador electrostático), como mezcla PVA-SDS se formó un estabilizador de tipo electroestérico. Cada emulsión se almacenó a temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$) por más de 30 días. La relación de la mezcla PVA-SDS para cada concentración de PVA se determinó previamente por tensión interfacial, donde de acuerdo a mediciones de viscosidad y densidad de la mezcla PVA-SDS en medio acuoso, se confirmó que el incremento en los valores de viscosidad con respecto al de los componentes puros (PVA ó SDS) se atribuyó a la asociación que existió entre las moléculas de PVA y SDS y no a la influencia de una mayor concentración de estabilizador como mezcla (valores de densidad muy semejantes al de los componentes puros). En este trabajo se analiza y discute el rol que desempeña la concentración de PVA y la velocidad de agitación durante la elaboración de las nano-partículas de PLA, así como la influencia de la mezcla PVA-SDS como estabilizador electroestérico durante almacenamiento.

SQP-C-17

MESOPARTÍCULAS DE POLIPIRROL SINTETIZADO Y DOPADO CON YODO POR PLASMAS DE BAJO VACÍO

Cruz Guillermo J.¹, Gómez Lidia Ma.², López Giovanni², Morales-Corona Juan³, Olayo Roberto³,

*¹Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares- guillermo.cruz@inin.gob.mx;²Instituto Tecnológico de Toluca-
³Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa- ;*

Diferentes estructuras basadas en polipirrol se estudian actualmente como implantes en el sistema nervioso central como precursores para el restablecimiento de las comunicaciones medulares perdidas a causa de lesiones severas. Dependiendo de la lesión, la interacción del polipirrol con el sistema nervioso puede ser diferente, lo que repercute en la necesidad de diseñar estructuras y propiedades del polímero acordes con el tipo de lesión. Para lesiones de sección total, se estudian macro-matrices tridimensionales que se implanten con interfase hacia ambas caras de la lesión. Sin embargo, para lesiones por contusión recientes de diferentes orígenes se estudian micro- meso- y nano-polímeros que puedan colocarse en la zona lesionada.

En este trabajo se presentan algunos resultados recientes sobre la síntesis por plasmas de bajo vacío de partículas de polipirrol dopado con yodo. Los polímeros sintetizados son principalmente esferas de diámetro entre 90 y 350 nm que pueden formar aglomerados de varios micrómetros. La síntesis y el dopado se realizaron con plasmas resistivos continuos a presión del orden de 10-1 mBar. Los análisis espectroscópicos indican que las partículas tienen los grupos N-H y O-H, necesarios para la biocompatibilidad, en estructuras similares a las del polipirrol dopado con yodo en película delgada.

SQP-C-18

EFFECTOS DE IRRADIACIÓN GAMA EN POLÍMEROS SINTETIZADOS POR PLASMA

Olayo Ma. Guadalupe¹, Gómez Lidia Ma.², Morales Ma. del Pilar², Ordoñez Eduardo¹, Morales-Corona Juan³, Olayo Roberto³,

¹Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares- guadalupe.olayo@inin.gob.mx; ²Instituto Tecnológico de Toluca- ; ³Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa- ;

La síntesis de polímeros por plasmas generados en fase gaseosa por campos eléctricos tiene como principal promotor la formación de radicales e iones en las moléculas participantes. Las moléculas excitadas se unen para formar cadenas; pero, al neutralizarse con los átomos de los polímeros ya formados, las cadenas se pueden fragmentar, ramificar y entrecruzar. El resultado son películas delgadas sólidas de estructuras complejas basadas en la química del monómero. Sin embargo, en el campo de los biomateriales algunas aplicaciones requieren de estructuras más pequeñas de estos polímeros sin que las propiedades principales del material sean afectadas.

Uno de los efectos de las radiaciones gama sobre los polímeros es la formación de radicales libres e iones que tienden a neutralizarse con los átomos del entorno. Este efecto puede producir fragmentación, ramificación y entrecruzamiento en el material, al igual que en la irradiación por plasmas, pero sin el componente del crecimiento de cadena; por el contrario, el tamaño molecular puede reducirse. En este trabajo se presenta un estudio de irradiación gama en polialilamina y polihexeno sintetizados por plasma con el objetivo de estudiar los cambios en su estructura y su repercusión en el transporte de cargas eléctricas. Se aplicaron diferentes dosis promedio: 5, 10 y 15 kGy. Los resultados indican incremento en la oxidación de los materiales con la formación de enlaces múltiples CN y CC, dependiendo del material, en estructuras similares a las obtenidas por plasma con tiempos de síntesis hasta 4 veces mayores.

SQP-C-19

CURING KINETICS OF 2,6-DIMETHYL PHENOL-DIPENTENE EPOXY AND 4, 4'-OXYDIANILINE BY DSC

Patiño-Posadas Jesus¹, Cervantes-Uc José Manuel², Vázquez-Torres Humberto³, Avila-Ortega Alejandro⁴,

¹Universidad Veracruzana- ; ²Centro de Investigación Científica de Yucatán- ; ³Universidad Autónoma Metropolitana- ; ⁴Universidad Autónoma de Yucatán- alejandro.avila@uady.mx;

Resumen –En el presente trabajo se sintetiza un compuesto dispoxicido a partir del aducto del 2,6-dimetilfenol-dipenteno y la epíclorohidrina. La reacción de curado del compuesto diepoxídico del 2,6-dimetilfenol-dipenteno con la 4,4'-oxidianilina es de naturaleza autocatalítica, y ocurre con muy buena conversión a 180 °C en c.a. 20 min, probablemente debido a que su temperatura de vitificación sea inferior a 180 °C, pero superior a 140 °C, pues en éstas últimas condiciones la conversión fue muy baja.

SQP-C-20

SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS BIODEGRADABLES CON ESTRUCTURA ESTRELLA

Meza Dávalos Karla Elizabeth¹, Mendizábal Mijares Eduardo¹, Nuño-Donlucas Sergio Manuel¹,

¹Universidad de Guadalajara- lalomendizabal@hotmail.com;

En este trabajo se presenta la síntesis de copolímeros biodegradables con estructura estrella de poli (- caprolactona) y poli (etilen glicol metil éter), vía polimerización por apertura de anillo (ROP) en presencia de un alcohol multifuncional como (pentaeritritol) y octanato estanoso (SnOct₂) como catalizador. La relación molar de los comonómeros se varió. La estructura y composición de los copolímeros se analizó por las técnicas Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), Resonancia magnética nuclear (1H NMR), Calorimetría Diferencial de barrido (DSC) y Cromatografía de Permeación en gel (GPC).

SQP-C-21

SÍNTESIS DE POLIOL-POLIÉSTER A PARTIR DE FUENTES RENOVABLES PARA LA PRODUCCIÓN DE ESPUMA FLEXIBLE DE POLIURETANO

Estrada Monje Anayansi¹, Herrera Reséndiz Juan Roberto², Villalobos González Luis Fco.², Sánchez Aguilar Jons³,

¹Ciatec, A.c.- aestrada@ciatec.mx; ²Ciatec, A. C.- ; ³Ciatec- ;

Recientemente ha crecido la demanda en el uso de fuentes renovables para la síntesis de polímeros, debido al desarrollo de los biomateriales y biocombustibles y a la preocupación global por el cuidado del medio ambiente. En este sentido, los aceites vegetales se consideran la principal fuente de materia prima renovable, hasta el momento se han encontrado reportes donde se sintetizan polioles, que son uno de los componentes primordiales para la síntesis de poliuretanos (PU). En estas formulaciones se incluye una porción de poliol proveniente del petróleo y una porción mínima de polioles obtenidos de los aceites vegetales. El presente trabajo tiene como objetivo desarrollar un poliol tipo poliéster a partir de aceites vegetales con el que pueda sintetizarse un poliuretano con propiedades equiparables a los PU's provenientes de fuentes no renovables, que incluyan en la formulación de los mismos una cantidad considerable de poliol de aceite vegetal.

En esta etapa del proyecto se presentará la síntesis del poliol a partir de ácido Oléico, así como la optimización de la síntesis utilizando la metodología de superficie de respuesta y algunas pruebas preliminares de la síntesis del PU.

SQP-C-22

**ATRP INVERSA DE ESTIRENO CON EL NUEVO COMPLEJO
CP*RUCL2P[4-C6H4-(CH2)2(CF2)5CF3]2PH.**

Rosales Velázquez Claudia Patricia¹, Villanueva Rendón Alma Delia¹, Maldonado Textle Hortensia², Torres Lubián José Román², Saldívar-Guerra Enrique²,

¹Centro de Investigación en Química Aplicada.- ;²Centro de Investigación en Química Aplicada- rtorres@ciqa.mx;

Se sintetizó y caracterizó el nuevo complejo de Ru(III) Cp*RuCl₂P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph (1) y se estudió su actividad catalítica en la polimerización de estireno por ATRP inversa. Se encontró que la presencia de la cadena perfluorada en la fosfina coordinada al rutenio, promueve buena solubilidad del catalizador en disolventes de baja polaridad como el hexano. Así, la polimerización de estireno a 90°C en tolueno y en hexano proceden con velocidades de polimerización similares y bajo un régimen de polimerización radicalica controlada, como lo evidenciaron el crecimiento lineal de los pesos moleculares promedio en número en función de la conversión de monómero y los índices de polidispersidad en el intervalo de 1.26 a 1.15.

Se obtuvieron conversiones del orden del 84% después de 50 hrs de reacción, lo que indica en general una polimerización lenta. Se estudio el efecto de la fosfina perfluorada libre en el medio de polimerización, pues se suponía que ésta era indispensable para la formación in situ de la especie activadora de Ru(II), sin embargo la adición de un equivalente de la fosfina respecto al catalizador (1) no tubo efecto alguno tanto en la velocidad como en el control de la polimerización, por lo que la especie activa de Ru(II) debe tener coordinada sólo una fosfina.

SQP-C-23

**EFFECTO DEL TIPO DE TENSOACTIVO EN LA POLIMERIZACIÓN
MICELAR DE METACRILATO DE METILO ALIMENTADO POR
DIFUSIÓN DE MONÓMERO.**

Flores Mejia Jorge¹, Gutiérrez López Juan Antonio², Corona Rivera Miguel Angel², Moscoso-Sánchez Francisco J.², Mendizábal Mijares Eduardo², Jimenez Amezcua Rosa Maria², Rentería Maite²,

¹Universidad de Guadalajara- fmjorge_2004@yahoo.com.mx;²U de G- ;

En este trabajo es reportado el efecto de tres tensoactivos: cetiltrimetil bromuro de amonio (CTAB), dodecil sulfato de sodio (SDS) y di(2-etilhexil) sulfocionato de sodio (AOT) en la polimerización de metacrilato de metilo en solución micelar. Las reacciones se llevaron a cabo a 60°C in un reactor tubular de 25 mL. El sistema de polimerización consiste en una fase micelar la cual esta contacto con una fase monomérica (MMA). La polimerización se lleva a cabo en la solución micelar y la fase de MMA actúa como monómero de reserva. El monómero es transferido a la fase micelar por difusión. El contenido de sólido, velocidad de reacción y el tamaño de particular depende de tipo de tensoactivo utilizado. Se obtuvo el 15% de sólidos cuando se utilizo el SDS y el AOT, mientras que para el CTAB el contenido de sólidos fue del 7.5%. La velocidad de reacción fue mayor cuando utilizamos AOT y menor cuando utilizamos el CTAB. El tamaño de particular de los nanolátex fueron de 20, 30 y 50 nm para los sistemas conteniendo SDS, AOT y CTAB respectivamente.

TEM-C-01

THERMAL ASSESSMENTS OF ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF RADIOCHROMIC FILMS

Gómez-Galván Flor¹, Mercado-Uribe Hilda¹,

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados - Unidad Monterrey- hmercado@cinvestav.mx;

By more than a decade, the polymers known as radiochromic films (RCF) have been used extensively in medical physics for evaluating uniformity of radiation beams and measuring dose distributions. The temperature is an important factor which affects the properties of the film, therefore, one needs to know the thermal behaviour to use them suitably. Up to now, optical methods have been used in the study of the response of these films previously exposed to radiation, as a function of temperature. In this work, we have investigated the use of a complementary dielectric method. We have developed an experimental device that allows us to measure simultaneously their electrical and optical properties. We performed the measurements in real-time to temperature increases from 27 to 48°C of EBT and MD-55 radiochromic films previously exposed to UV radiation. We found that in both cases the spectra shifted towards shorter wavelengths as the temperature is increased. On the other hand, dielectric permittivity decreases but the dielectric loss increases for the EBT film and decreases for MD-55. We have also found that the crosslinking mechanism induced by radiation and the mobility of the constituent structures of the films are strongly determined by morphology.

TEM-C-02

CÁLCULO DE FACTORES DE ESTRUCTURA EN SOLUCIONES POLIMÉRICAS TIPO FENE-LENNARD-JONES MEDIANTE DINÁMICA MOLECULAR

Castrejón González Edgar Omar¹, Alvarado Juan Francisco Javier², Castillo Tejas Jorge³, Manero Brito Octavio⁴,

¹Instituto Tecnológico Superior de Irapuato- edcastrejon@itesi.edu.mx; ²Instituto Tecnológico de Celaya- ; ³Universidad Autónoma de Tlaxcala- ; ⁴Universidad Nacional Autónoma de México- ;

En este trabajo se determina el factor de estructura estático con vectores de dispersión en dos dimensiones en soluciones poliméricas con cadenas lineales tipo FENE-Lennard-Jones, utilizando Dinámica Molecular en Equilibrio y Fuera del Equilibrio. El fluido es caracterizado mediante la construcción de curvas de viscosidad, esfuerzo de corte y primer diferencia en el esfuerzo normal. Para efectuar la simulación se utiliza el código paralelizado LAMMPS [S. Plimpton, J. Comp. Phys., 117, 1-19 (1995)] vinculado con un código desarrollado en C++. El procedimiento de integración se basa en la dinámica SLLD [M. Tuckerman y col., J. Chem. Phys., 57, 1990-2001 (1990)] utilizando un ensamble NVT. Para mantener la temperatura constante se usa el termostato de Nosé-Hoover [S. Nosé, J. Chem. Phys., 81, 511 (1984)]. Los resultados muestran que en equilibrio el factor de estructura estático depende solamente de la magnitud del vector de dispersión debido a que las soluciones poliméricas presentan isotropía. Bajo condiciones de flujo Couette las cadenas poliméricas son orientadas y estiradas en dirección del flujo, originando que el factor de estructura presente un patrón de dispersión tipo mariposa, cuyo comportamiento es típico de las soluciones poliméricas experimentales en flujo. Los patrones de dispersión obtenidos muestran consistencia cualitativa con datos experimentales de dispersión de luz y de neutrones.

TEM-C-03

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE A GASES DE COPOLIETERAMIDAS

Santiago-García Jose Luis¹, Aguilar-Vega Manuel de Jesus¹,

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.c.- jlsantia@cicy.mx;

En el presente trabajo se sintetizaron seis copolieteramidas empleando un proceso de policondensación de dos pasos en un matraz. En el primer paso se sintetizó una oligoamida aromática a base de ácido isoftálico (ISO) y 4,4'-diamino benzofenona (DBF) o 4,4'-hexafluoroisopropilideno diamina (HFA), la cual fue copolimerizada in situ con un segmento flexible de poliéter variando su peso molecular entre 400, 900 y 2000 g/mol. Los efectos de la presión (2.0, 5.0, 7.5 y 10.0 atm) y de la temperatura (35 y 75 °C) sobre las propiedades de transporte de varios gases (He, O₂, CH₄, N₂, CO₂) a través de las membranas de copolieteramidas fueron evaluados empleando una celda de permeación de gases a volumen constante. Las membranas de copoliéter-HFAISO fueron más permeables y más selectivas que las membranas de copoliéter-DBFISO. Ninguna de las membranas evaluadas presentó el fenómeno de plastificación por CO₂. La membrana HFAISO-400 resultó ser la más permeable (PCO₂=8.24 Barrer) y más permselectiva (PCO₂/PN₂=18.92; PCO₂/PCH₄=22.57) a 35° y 2.0 atm. Los coeficientes de permeabilidad se incrementaron al incrementar la temperatura, siendo este efecto más notorio en las membranas de copoliéter-DBFISO.

TEM-C-04

MODIFICACIÓN SUPERFICIAL CON PLASMA DE HEXAMETILDISILOXANO DE DOS TIPOS BARRAS DE AGITACIÓN MAGNÉTICA Y SU APLICACIÓN EN LA TÉCNICA SBSE

Avila-Ortega Alejandro¹, Muños-Rodriguez David¹, Olayo Roberto², Morales-Corona Juan², Lopez-Barrera Jose Antonio³, Escamilla-Coral Martin⁴, Baeza-Marrufo Rafael⁴, Acereto-Escoffie Pablo⁴,

¹Universidad Autónoma de Yucatán- alejandro.avila@uady.mx; ²Universidad Autónoma Metropolitana- ; ³Universidad Autónoma de la Ciudad de México- ; ⁴- ;

En este trabajo se modificó la superficie de dos tipos de barra de agitación magnética (teflón y vidrio) por medio la polimerización por plasma de hexametildisiloxano. El propósito de la modificación superficial es utilizar ambas barras de agitación en la técnica SBSE (stirr bar soption extraction). Dicha técnica es utilizada en la química analítica para la extracción de analitos de interés medio-ambiental, biológico, etc de muestras con matrices acuosas. De acuerdo con lo anterior, en este trabajo se presentará en primer lugar la caracterización superficial (ángulo de contacto, XPS, SEM y ATR) de los dos tipos de barras de agitación y posteriormente, su aplicación en la extracción de siete plaguicidas organofosforados de un medio acuoso. El modo de desorción de los plaguicidas de las barras de agitación fue por desorción líquida en un medio orgánico y el porcentaje de extracción se evaluó por cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas (GC-MS).

TEM-C-05

MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE PIEDRA POR MEDIO DE LA POLIMERIZACIÓN POR PLASMA

Bustos-Cortez Maria Luisa¹, Lopez-Barrera Jose Antonio², Morales-Corona Juan³, Olayo Roberto³, Avila-Ortega Alejandro⁴,

¹Universidad de Veracruz- ;²Universidad Autónoma de la Ciudad de México- ;³Universidad Autónoma Metropolitana- ;⁴Universidad Autónoma de Yucatán- alejandro.avila@uady.mx;

El hombre desde tiempos inmemorables ha venido usando la piedra como material para la construcción de herramientas, casas, calles, templos, monumentos artísticos e históricos etc.. En el estado de Yucatán se utiliza con frecuencia, este tipo de piedra con características hidrofílicas, en esta región es llamada de “banco” o “Toc Tunich”, la cual es ampliamente usada desde tiempos de los Mayas. Por lo tanto mantener la preservación de monumentos y sitios arqueológicos que han sido elaborados con este tipo de piedra es de gran importancia, se ha buscado y preservar este tipo de piedra del ataque de agentes climáticos (lluvia, irradiación solar,) y agentes biológicos. Entre los productos existentes en el mercado, que ayudan a preservar la piedra, son pocos los tratamientos que cumplen las especificaciones por diversos motivos. En este trabajo se presenta la modificación superficial de piedra de banco por medio de la polimerización por plasma de hexametildisiloxano, también se presentará la actividad superficial usando la técnica de ángulo de contacto. Las piedras fueron sometidas a una cámara de envejecimiento acelerado con ciclos de condensando de agua y de irradiación de UV respectivamente por un periodo de 4 semanas para estudiar la resistencia de la modificación superficial sobre la piedra

TEM-C-06

ABSORCIÓN DE AGUA EN PIEDRA DE CANTERA NATURAL Y MODIFICADA SUPERFICIALMENTE CON PLASMA DE HEXAMETILDISILOXANO.

Lopez-Barrera Jose Antonio¹, Avila-Ortega Alejandro², Morales-Corona Juan³, Olayo Roberto³,

¹Uacm Academia de Fisica- polmerosplasma@gmail.com; ²Uady Facultad de Ingenieria- ; ³Uam-I- ;

En el cuidado de monumentos y edificaciones de piedra cantera, la absorción de humedad es uno de los principales problemas. Cuando la piedra de cantera está expuesta a la intemperie, al contacto con el agua, ésta tiene una capacidad de absorción. En este trabajo la piedra se recubre de una película depositada en la superficie por medio de la polimerización por plasma de hexametildisiloxano (HMDSO). Se grafican los datos de piedras modificadas y sin el tratamiento, y se modela su comportamiento, contrastando los parámetros de los dos tipos de piedra.

TEM-C-07

REMOCION DE CROMO (VI) EN UNA COLUMNA EMPACADA CON COMPOSITOS RECUBIERTOS DE QUITOSANA

Pérez Fonseca Aida Alejandra¹, González-Núñez Rubén¹, Gómez Hermosillo César¹,

¹Universidad de Guadalajara- rubenglz@cencar.udg.mx;

En este trabajo se presentan los datos de adsorción de cromo(VI) en una columna empacada con composites hechos de una mezcla de polietileno de alta densidad y fibra de agave posteriormente recubiertos de quitosana. Se utilizó una columna de vidrio 2.54 cm de diámetro con distintas alturas por la cual se hicieron pasar soluciones de Cr(VI) a diferentes concentraciones controlando un flujo de 135 ml/min, se tomaron muestras a la salida de la columna a distintos intervalos de tiempo las cuales se leyeron en un equipo de absorción atómica. La experimentación se siguió hasta que la columna se encontraba saturada de Cr saliendo la concentración de la salida igual que la concentración de entrada, a partir de los datos obtenidos se construyeron curvas de ruptura de adsorción.

TEM-C-08

ABSORCIÓN DE AGUA EN PIEDRA DE CANTERA NATURAL Y MODIFICADA SUPERFICIALMENTE CON PLASMA DE HEXAMETILDISILOXANO

Lopez-Barrera Jose Antonio¹, Avila-Ortega Alejandro², Olayo Roberto³, Morales-Corona Juan³,

¹Universidad Autónoma de la Ciudad de México- polimerosplasma@gmail.com; ²Universidad Autónoma de Yucatán. Facultad de Ingeniería Química. Campus de Ingenierías Exactas- ; ³Universidad Autónoma Metropolitana - Unidad Iztapalapa- ;

En el cuidado de monumentos y edificaciones de piedra cantera, la absorción de humedad es uno de los principales problemas. Cuando la piedra de cantera está expuesta a la intemperie, al contacto con el agua, ésta tiene una capacidad de absorción. En este trabajo la piedra se recubre de una película depositada en la superficie por medio de la polimerización por plasma de hexametildisiloxano (HMDSO). Se grafican los datos de piedras modificadas y sin el tratamiento, y se modela su comportamiento, contrastando los parámetros de los dos tipos de piedra.

TEM-C-09

OBTENCIÓN DE RELACIONES CUANTITATIVAS ESTRUCTURA PROPIEDAD EN CRISTALES LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS.

Villanueva Manuel¹, Robles Juvencio², Martínez Antonio¹, Villaseñor Tayde Osvaldo¹, Hernández María Reyna¹,

¹Universidad de Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Química-villagm@quijote.ugto.mx; ²Universidad de Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Farmacia-;

Una serie de 69 cristales líquidos termotrópicos se sometió a una colección de Métodos Quimiométricos incluyendo Análisis de Componentes Principales; Algoritmos Genéticos y Relaciones Cuantitativas Estructura Propiedad para la obtención de modelos matemáticos que permitan predecir las Temperaturas de Transición Nemática, (TN). En este trabajo se aplica por primera vez el Análisis de Componentes Principales al estudio de cristales líquidos para la identificación de subconjuntos de moléculas para los cuales se obtuvieron modelos locales. Los resultados obtenidos muestran que la capacidad de predicción de los modelos locales es superior a la del modelo global lo cual resulta consistente con la hipótesis planteada. La metodología utilizada se extenderá al estudio de cristales líquidos diméricos como modelos de cristales líquidos poliméricos.

Índice de Autores:

Acereto-Escoffié Pablo: p-92
Acevedo Olvera Leonardo: p-9
Acevedo Parra Héctor Rubén: p-86
Acosta Ricardo: p-32
Acuna Vazquez Pablo: p-27 p-27 p-33 p-68 p-75 p-82
Aguero Lissette: p-60
Aguilar Adriana: p-49
Aguilar Martínez Jacobo: p-82
Aguilar-Vega Manuel de Jesus: p-78 p-92
Alaniz Yurivia: p-75
Alexander-Katz Roberto: p-14
Alvarado Juan Francisco Javier: p-30 p-31 p-91
Alvarez Jesús: p-20
Alvarez Mejía Ana Laura: p-7 p-8 p-10
Anguiano-Melo Susana: p-6
Antolín Cerón Víctor Hugo: p-69
Antonio-Cruz Rocio: p-47 p-48
Apolinar Yolanda: p-17
Aranda García Francisco José: p-15 p-85
Arellano Martín: p-23 p-39 p-55 p-61 p-62 p-82
Arndt Karl Friedrich: p-33
Arrañaga Cesar: p-75
Arroyo-Bautista Moises Emmanuel: p-6
Austria Josue: p-38
Avila-Ortega Alejandro: p-88 p-92 p-93 p-93 p-94
Avilés Cetina Francis: p-73
Baez Reyes Maria Guadalupe: p-58
Baeza-Marrufo Rafael: p-92
Balagurisami Nagamani: p-12
Barceló-Quintal Icela: p-11
Barrera-Rivera Karla A.: p-46 p-46
Becerra Bruno: p-71
Becerra Fausto: p-16 p-43
Bello Adonis: p-55
Benvenuta-Tapia Juan José: p-36
Berlanga Maria Lydia: p-32
Berlanga-Reyes Claudia: p-45

Betancourt Rebeca: p-25 p-27 p-27
Blanco Loarte Lucía: p-5
Bonilla-Cruz José: p-28 p-34
Bustos-Cortez Maria Luisa: p-93
Cab-Ucán Rosana: p-30
Cabrera Miranda Cristal: p-25
Cadenas Pliego Gregorio: p-82
Cajero-Sotelo Delia: p-11
Calderas García Fausto: p-31 p-77 p-78
Caldu Tania: p-70
Camacho-Salcedo Lourdes: p-74
Canché Escamilla Gonzalo: p-70 p-75
Cano Isaac: p-33
Canul-Pacheco Icela Maria: p-30
Cardoso Judith: p-13 p-26 p-29
Carreón Moncada Iyali: p-85
Carrillo Baeza J. Gonzalo: p-23 p-24 p-70 p-73
Carro Shirley: p-18
Carvajal-Millan Elizabeth: p-44 p-45
Castillo Tejas Jorge: p-30 p-31 p-91
Castillo-Ocampo Patricia: p-14
Castillo-Ortega María Mónica: p-22 p-40 p-42 p-62 p-63 p-64
Castrejón González Edgar Omar: p-91
Cauich-Rodríguez Juan V.: p-56
Cepeda Morales Ana Beatriz: p-67
Cerpa Gallegos Martha Alejandra: p-16 p-51 p-58 p-58 p-59 p-66
Cervantes-Uc José Manuel: p-56 p-88
Cerón Margarita: p-37 p-80
Cesteros Luis Carlos: p-80
Chapela Castañares Victor Manuel: p-37 p-57 p-79 p-80
Chavez Enrique: p-73
Chávez-Cinco María Yolanda: p-47
Constantino López Liliana Cristina: p-67
Contreras Ruiz Velasco Francisco Javier: p-39
Contreras-Esquivel Juan-Carlos: p-12 p-53 p-54
Cornejo Bravo José Manuel: p-32 p-33
Corona Rivera Miguel Angel: p-90
Cortes Ortega Jorge Alberto: p-79

Cortes-Tellez Pedro: p-36
Couoh Solís Fernando: p-73
Cruz Barba Luis Emilio: p-54 p-55
Cruz Cruz Guillermo: p-10
Cruz Daniel: p-28
Cruz Guillermo J.: p-7 p-8 p-10 p-26 p-34 p-87
Cruz Raúl: p-26
Cruz-Estrada Ricardo Herbé: p-30 p-64 p-70
Cruz-Lopez Bibiana: p-34
Cruz-Maldonado Carolina: p-48
Cupul-Manzano Carlos Vidal: p-30 p-64
Dadó Lujano Iris: p-49
de Alva Salazar Hugo Eduardo: p-52 p-67 p-68 p-76
de Anda Carlos: p-35
del Castillo Castro Teresa: p-64
del Monte Muñoz de la Peña Francisco: p-50
Díaz Francisco: p-45
Díaz Hernandez Manuel: p-66
Díaz Torres Francisco: p-66
Díaz-Ruiz Araceli: p-7
Dominguez Miguel Angel: p-40
Duarte-Lopez Irene: p-11
Díaz Blancas Vianney: p-49
Díaz de León Ramón: p-17 p-27 p-27 p-33 p-68 p-75 p-82
Díaz Elizondo Jose: p-75 p-82
Díaz Nava María del Carmen: p-38
Díaz Ruiz Araceli: p-8
Díaz Zavala Nancy Patricia: p-67
Díaz-Flores Laura L.: p-77
Díaz-Ruiz Araceli: p-10
Encinas Jose Carmelo: p-63
Enriquez Juana: p-12
Escalante José Inés: p-60
Escalona Delgado Aldo: p-8
Escamilla-Coral Martin: p-92
Escobar Daniel: p-60
Espinosa Méndez Alejandro: p-82
Esquiliano Rendón Diego: p-9

Estrada Monje Anayansi: p-18 p-71 p-89
Estrada-Nuñez Diego Bernardo: p-62
F. Lona Liliane M.: p-19
Falcón Luis: p-27
Farías-Cepeda Lorena: p-61
Fernandez Escamilla Victor Vladimir A.: p-16 p-28 p-75
Fernandez Susete: p-55
Flores Araceli: p-29
Flores Hernández Cynthia Graciela: p-52
Flores Mejia Jorge: p-90
Flores-Tlacuahuac Antonio: p-21
Fonseca García Abril: p-48 p-50
Frontana-Uribe Bernardo: p-13
Frontana-Vázquez Carlos: p-13
Gadea-Pacheco José Luis: p-80
Gamboa Castellanos Ricardo A.: p-23
García Aida: p-32
García Enriquez Salvador: p-16 p-51 p-58 p-58 p-59 p-66
García Arellano Ana Gabriela: p-50
García Carvajal Zaira Yunuen: p-9 p-44 p-48 p-49 p-49 p-50
García Daniel Alejandro: p-16
García Morán Pedro Raymundo: p-59 p-81
García Núñez José Julio: p-69
García Pérez Ana Laura: p-86
García Ricardo: p-49
García-Franco César A.: p-3
García-Gaitán Beatriz: p-9 p-11 p-38 p-48 p-48 p-49 p-49 p-52
García-González Rafael: p-11
García-Guzman Gustavo: p-77
García-Gómez Carmen: p-64
García-Hernandez Edgar: p-6 p-11 p-56 p-74
García-Rivas Jose Luis: p-52
Gardea Jimenez Diana: p-54
Garduño Isaias: p-73
Godínez Fernández Rafael: p-10
Gonzales Vega Refugio: p-68
Gonzalez Campos Janett Betzabe: p-43
Gonzalez Coronel Valeria Jordana: p-57

Gonzalez Vega Refugio: p-27
González Chi P. Iván: p-23
González Cruz Ricardo: p-50 p-51
González Ignacio: p-13 p-26
González-Chi P. Ivan: p-77
González-Muñoz Pilar: p-66
González-Núñez Rubén: p-23 p-24 p-39 p-62 p-71 p-72 p-94
González-Ortiz Luis Javier: p-15 p-37 p-39 p-85
González-Reynoso Orfil: p-72
González-Álvarez Alejandro: p-43 p-54 p-55 p-61
Gracia Fadrique Jesús: p-17
Gregory-Valdes Barbara: p-55
Guerrero Ramírez Luis Guillermo: p-60
Guerrero-Santos Ramiro: p-36
Guillén-Malette Javier: p-64
Gutierrez Perez Maria C.: p-50
Gutierrez-Granados Silvia: p-65
Gutierrez-Villarreal Mario: p-4 p-76
Gutiérrez López Juan Antonio: p-90
Gómez Lidia Ma.: p-87 p-88
Gómez Hermsillo César: p-24 p-72 p-94
Gómez Idalia: p-4
Gómez Ricardo: p-48
Gómez Salazar Sergio: p-15 p-24 p-69 p-84
Gómez-Galván Flor: p-91
Heraz-Segura Aldo: p-52
Hernandez Elena: p-4
Hernandez Martinez Alba Elizabeth: p-12
Hernandez María Reyna: p-95
Hernández Belmares Perla J.: p-35
Hernández Olmos Saira Lizeth: p-84
Hernández Ortiz Julio César: p-19
Hernández-Moreno Ana-Velia: p-53
Hernández-Segundo Arcelia: p-28
Hernández-Torres Elena: p-28
Hernández-Valdez Martín: p-33 p-36
Herrera E. Emilio: p-78
Herrera Franco Pedro Jesús: p-22 p-24 p-62 p-64 p-77

Herrera Reséndiz Juan Roberto: p-18 p-71 p-89
Herrera Vargas Jonathan Josue: p-58 p-58
Herrera-Castillo Mayra: p-4
Herrera-Gomez Alberto: p-24
Herrera-Kao Wilberth: p-56
Herrera-Nájera Rafael: p-77
Herrera-Ordóñez Jorge: p-18 p-61
Hijar Estrada Maria Teresa: p-51 p-58
Infante-Martínez Ramiro: p-21
Iñiguez Alejandro: p-71
Jaramillo Soto Gabriel: p-59 p-81
Jasso Gastinel Carlos Federico: p-15 p-85
Jave Luis: p-49
Jimenez Amezcua Rosa Maria: p-16 p-58 p-71 p-90
Jimenez Regalado Enrique: p-57
Jiménez Cervantes Amieva Edgar: p-67
Katime Issa: p-60 p-80
Knoepfel Dave: p-35
Kú-Herrera José de Jesús: p-30
Lara Valencia Vicente Arturo: p-51 p-58 p-59 p-66
Lara-Ceniceros Tania E.: p-34 p-83
Leal-Castañeda Everth Jimena: p-11
Ledezma Antonio: p-42
Ledezma Raquel: p-29
Licea Claverie Ángel: p-14 p-32 p-33
Licea-Jiménez Liliana: p-83
Lima-Muñoz Enrique: p-65 p-66
Lizardi-Mendoza Jaime: p-44 p-45
Longoria Lugo Luis: p-76
Lopez Adriana: p-25
Lopez Aldrete Alejandro: p-12
Lopez Valentin Juan: p-5
Lopez-Barrera Jose Antonio: p-92 p-93 p-93 p-94
Lopez-Lopez J. Ivón: p-29
Loría Bastarrachea María Isabel: p-78
Lozano Ramirez Tomas: p-76
Lugo Alvarado Farit B.: p-70
Luna Bárcenas J. Gabriel: p-9 p-24 p-43 p-44 p-48 p-49 p-49 p-50 p-53 p-79

López Giovanni: p-87
López Guillermo: p-17
López Elvira: p-18
López Ortega Mónica Guadalupe: p-51
López Ramírez Sagrario: p-18 p-71
López-Aguilar Esteban: p-20
López-Bañuelos Rubén H.: p-39
López-Dellamary Toral Fernando Antonio: p-4
López-Naranjo Edgar José: p-37
López-Peña Hugo: p-13
López-Serrano Francisco: p-20
Maciel Alfredo: p-70
Maldonado Textle Hortensia: p-90
Manero Brito Octavio: p-30 p-31 p-31 p-72 p-73 p-91
Mani-Gonzalez Giovanni: p-24
Manríquez González Ricardo: p-51
Manzur Angel: p-57
Marcos-Fernandez Angel: p-5 p-46
Martinez Antonio: p-45 p-95
Martinez Gomez Alvaro de Jesus: p-54 p-55
Martinez Ramírez Paola: p-76
Martinez Ruvalcaba Agustin: p-43 p-54 p-55
Martinez-Richa Antonio: p-46 p-46
Martín Barrera César: p-23 p-70
Martínez Hernández Ana Laura: p-52 p-67 p-67
Martínez-López Ana Luisa: p-44
Mauricio Sánchez Reina Araceli: p-9
May Pat Alejandro: p-73
Mcmanus Neil T.: p-19
Medellín-Rodríguez Francisco Javier: p-65
Medina Torres Luis: p-31 p-77 p-78
Medina-Rivero Emilio: p-53
Mejía Héctor: p-29
Mejía-Gamiño Rodolfo: p-64
Mejía-Madera Ignacio Daniel: p-52
Melo Leticia: p-68
Mendizábal Mijares Eduardo: p-16 p-20 p-29 p-60 p-82 p-84 p-89 p-90
Mendoza-Martínez Ana María: p-47 p-48 p-56 p-76

Mendoza-Villafaña Juan José: p-65
Mercado-Uribe Hilda: p-91
Meza Dávalos Karla Elizabeth: p-89
Michel Enrique: p-62
Mondragón Lozano Rodrigo: p-7 p-8 p-10
Monroy Vazquez Francisco Jose: p-58 p-59
Montiel Raul: p-70 p-73
Morales Cepeda Ana Beatriz: p-68 p-76
Morales Graciela: p-33 p-35
Morales Guadarrama Axayacatl: p-7 p-8 p-10
Morales Ma. del Pilar: p-88
Morales-Corona Juan: p-7 p-8 p-9 p-10 p-10 p-12 p-26 p-34 p-38 p-87 p-88 p-92 p-93 p-93 p-94
Moscoso-Sánchez Francisco J.: p-39 p-61 p-75 p-90
Mota Morales Josué David: p-79
Moura Joao Carlos: p-55
Muro Urista Claudia Rosario: p-11 p-38
Muños-Rodríguez David: p-92
Márquez-Escalante Jorge: p-45
Navarro Pardo Fabiola: p-76
Navarro-Silva Jesús-Manuel: p-53
Nieto-López Israel: p-28
Nuñez-Pérez Francisco Augusto: p-15 p-85
Nuño-Donlucas Sergio Manuel: p-60 p-69 p-69 p-80 p-86 p-89
Nájera-Luna Alma Leticia: p-22 p-62
Olayo Ma. Guadalupe: p-7 p-8 p-10 p-10 p-26 p-34 p-88
Olayo Roberto: p-3 p-7 p-8 p-9 p-10 p-10 p-26 p-34 p-38 p-57 p-87 p-88 p-92 p-93 p-93 p-94
Ordoñez Eduardo: p-88
Orihuela Hernandez Reyna G.: p-55
Orozco Guareño Eulogio: p-15 p-84
Ortega Aguilar Rosa Elena: p-38
Ortega Laura E.: p-16
Ortega Rodríguez Luis Eulalio: p-81
Ortega-Gudiño Pedro: p-39 p-43 p-61 p-81
Ortega-Lopez Mauricio: p-26
Ortíz Rodríguez Juan Carlos: p-35
Ovalle-Rodríguez Joel-Orlando: p-53
Ovando-Medina Victor: p-29
Palacios Mario: p-27 p-75

Patiño-Posadas Jesus: p-88
Penlidis Alexander: p-19
Peralta-Rodriguez Rene: p-29
Percino Zacarias M. Judith: p-37 p-57 p-79 p-80
Perez Elias: p-12
Perez Martinez Cinthia Jhovanna: p-41
Perez-Orozco Juan Pablo: p-74
Pfeiffer-Perea Heriberto: p-65 p-66
Picos Corrales Lorenzo Antonio: p-33
Ponce Vargas Sandra Montserrat: p-32
Prokhorov Evgen: p-43
Puente Urbina Bertha: p-25
Puig Jorge E.: p-16 p-20 p-81 p-82 p-86
Purata Pérez Nora Alicia: p-47
Pérez Adriana: p-16
Pérez Fonseca Aida Alejandra: p-94
Pérez García María Guadalupe: p-82
Pérez Padilla Yamile: p-78
Pérez Ramirez Eduardo Enrique: p-68
Pérez-Díaz Lydia M.: p-28
Pérez-Rodríguez Fátima: p-34
Pérez-Sánchez Maria Milagrosa: p-64
Pérez-Tejada Rojas Elizabeth: p-10
Quintero Ortega Iraís Amaranta: p-44 p-79
Rabelero Martín: p-16
Ramirez Contreras Jorge Carlos: p-35 p-87
Ramirez Cupido Mauclia: p-59
Ramirez Eduardo: p-25
Ramos Alma L.: p-49
Ramos Quirarte Juan: p-50 p-51 p-72
Ramos-De-la-peña Ana-Mayela: p-53 p-54
Ramírez-Arreola Daniel E.: p-23 p-72
Ramírez-Vargas Eduardo: p-65
Ramírez-Wong Diana G.: p-34
Rangel Salas Irma Idalia: p-50 p-51
Rangel-Porras Gustavo: p-65 p-66
Rangel-Rivera Pedro: p-66
Rangel-Rodríguez Adriana-Marisol: p-12 p-53 p-54

Rangel-Vazquez Norma-Aurea: p-6 p-11 p-55 p-56
Rascón-Chu Agustín: p-44 p-45
Raya Rivera Atlántida Margarita: p-9
Real Felix Denisse: p-40
Rendon-Villalobos J. Rodolfo: p-74
Rentería Maite: p-16 p-58 p-71 p-90
Reyes Gonzalez Ignacio: p-16 p-58 p-58 p-59
Reyes Vielma Beatriz Elvira: p-85 p-86
Rivas-Vázquez Laura Patricia: p-65
Rivera Armenta José Luis: p-52 p-67 p-67 p-68 p-76
Rivero-Ayala Miguel Ángel: p-64
Robledo-Ortíz Jorge R.: p-23 p-39 p-72
Robles García Diana Nallely: p-44
Robles Juvencio: p-95
Robles-Vásquez Oscar: p-61
Rodrigue Denis: p-1 p-23 p-24 p-39 p-62
Rodriguez Felix Francisco: p-22 p-62
Rodríguez Fernández Oliverio: p-25
Rodríguez Félix Dora Evelia: p-22 p-40 p-42 p-63
Rodríguez Jesus: p-68
Rodríguez-González Francisco: p-12
Rojas Morales Ancelmo: p-31
Romero Garcia Jorge: p-22 p-42 p-62
Romo-Uribe Ángel: p-29 p-57
Rondan-Gomez Viridiana: p-74
Rosales Velázquez Claudia Patricia: p-90
Ruíz Fátima: p-37
Ríos Camilo: p-7
Ríos Castañeda Camilo: p-8 p-10
Saade Caballero Hened: p-17 p-86
Saldívar-Guerra Enrique: p-21 p-34 p-61 p-79 p-87 p-90
Salgado Ceballos Hermelinda: p-7 p-8 p-10
Salgado-Delgado Rene: p-6 p-11 p-56
Sanchez Saul: p-25
Sánchez Solis Antonio: p-31
Sandoval Hugo: p-45
Sanjuan Joel: p-75
Santiago Gutierrez María Fernanda: p-15

Santiago-García Jose Luis: p-92
Santillana Marín Ruben: p-27
Santos-Sauceda Irela: p-22 p-63
Sanz Lopez Ana Esperanza: p-51
Savage Amy Grace: p-32
Serrato Ricardo: p-49
Severiano Everardo: p-38
Soria Olivia: p-26
Soriano-Moro J. Guillermo: p-37 p-80
Sosa Jose: p-35
Soto Víctor: p-69
Suárez-Orduña Roberto: p-65
Sánchez Aguilar Jons: p-89
Sánchez Díaz Juan Carlos: p-16 p-43 p-81
Sánchez Olivares Guadalupe: p-78
Sánchez-Cantú Manuel: p-28
Sánchez-Escamilla Cesar Iván: p-11
Sánchez-Olivares Guadalupe: p-31
Sánchez-Peña María Judith: p-39 p-85
Sánchez-Solís Antonio: p-72 p-78
Sánchez-Vazquez Mario: p-28
Sánchez-Vázquez Sandra Aline: p-72
Temoltzin Avila Marilu: p-30
Tenorio López José Alfredo: p-59 p-81
Tenorio Sandoval Ana Rosa: p-4
Tepale Nancy: p-28
Teran Figueroa Yolanda: p-12
Terrazas-Rodríguez José Eduardo: p-65
Terrones Mauricio: p-2 p-50
Torres Jaramillo Adriana Patricia: p-16
Torres Lubián José Román: p-90
Torres Rendón José Guillermo: p-81
Torres Rincón Silvia: p-85
Torres-Delgado Brenda Alejandra: p-47
Treviño Martínez María Esther: p-85 p-86
Turrado Saucedo José: p-50
Urias-Orona Vania: p-44
Valencia Herrera: p-31

Valenzuela Garcia Jesus Leobardo: p-63
Valera-Zaragoza Mario: p-65
Vargas Reyes Edna Lucia: p-35 p-87
Vasquez-Ortega Miguelina: p-26
Vazquez Milton: p-24
Vega Morales Julio Cesar: p-46
Vega-Ríos Alejandro: p-14
Velasco Santos Carlos: p-52 p-67 p-68
Velasco-Tellez Abraham: p-12
Velasquillo María Cristina: p-48 p-49
Villalobos González Luis Fco.: p-89
Villalobos Jimenez Yarit Naum: p-58 p-59
Villanueva Manuel: p-95
Villanueva Rendón Alma Delia: p-90
Villanueva Ávila Citlali Anahí: p-38
Villaseñor Tayde Osvaldo: p-95
Villaseñor-Ortega Francisco: p-49 p-53
Villegas Pañeda Cecilia Ximena: p-17
Vivaldo Lima Eduardo: p-19 p-21 p-59 p-81
Vázquez Gerardo: p-26
Vázquez-Rodríguez José Manuel: p-77
Vázquez-Torres Humberto: p-56 p-88
Xicohtencalt-Serrano Hugo: p-77
Xool Chuil Anhuar J.: p-24 p-73
Zamora Julio: p-18
Zapata Iván: p-21
Zavala-Arce Rosa Elvira: p-9 p-11 p-38 p-48 p-52
Zendejo Francisco: p-75
Zizumbo-López Arturo: p-14

Índice Alfabético de Títulos:

ABSORCIÓN DE AGUA EN PIEDRA DE CANTERA NATURAL Y MODIFICADA SUPERFICIALMENTE CON PLASMA DE HEXAMETILDISILOXANO	94
ABSORCIÓN DE AGUA EN PIEDRA DE CANTERA NATURAL Y MODIFICADA SUPERFICIALMENTE CON PLASMA DE HEXAMETILDISILOXANO.	93
ADHESIVOS PARA MADERA AUTORRETICULABLES A TEMPERATURA AMBIENTE	86
ADSORCIÓN DE UN COLORANTE AZUL DISUELTO EN SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE ESFERAS DE HIDROGEL QUITOSANO-CELULOSA	38
ADSORPTION OF CD(II) AND CU(II) USING A RECYCLED COMPOSITE COATED WITH CHITOSAN	24
ANDAMIOS POLIMÉRICOS PARA RECONSTRUCCIÓN ÓSEA CON INGENIERÍA DE TEJIDOS.	38
ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO Y MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO DE IPN'S DE POLIURETANO/POLIANILINA (PU/PANI)	56
ANÁLISIS FOTOELÁSTICO DE ESFUERZOS INDUCIDOS EN UNA GRIETA PUENTEADA CON UNA FIBRA. GEOMETRÍA CRACK-BRIDGING	77
APARATO PARA LA PRODUCCIÓN DE NANOFIBRAS: ANDAMIAJE DE TEJIDO DURO DENTAL	70
APLICACIÓN DE UN HIDROGEL SULFONADO EN LA GERMINACIÓN Y CRECIMIENTO DE LA SEMILLA DE LA MANZANA	51
APPLICATIONS AND BIOCOMPATIBILITY OF N-DOPED CARBON NANOTUBES AND GRAPHITIC NANORIBBONS	2
ATRP INVERSA DE ESTIRENO CON EL NUEVO COMPLEJO CP*RUCL2P[4-C6H4-(CH2)2(CF2)5CF3]2PH.	90
BALÍSTICA EN MATERIALES COMPUESTOS DE ARAMIDA/PP CON DIFERENTES MÉTODOS DE PROCESAMIENTO	23
BIOFILMS DE HA-PVA ENTRECruzADOS Y SU APLICACIÓN COMO MATRIZ DE REGENERACIÓN DE TEJIDO EPITELIAL DE CÉRVIX Y COMO TRATAMIENTO ANTICANCEROSO EN CASOS DE CÁNCER CÉRVICO UTERINO.	49
CARACTERIZACION POR FTIR, CARÁCTER HIDROFÍLICO-HIDROFÓBICO Y ABSORCIÓN DE HUMEDAD DE FIBRAS LARGAS DE AGAVE MODIFICADAS POR TRATAMIENTOS QUÍMICOS DUALES	11

CARACTERIZACION REOLOGICA DE MUESTRAS ALMIDON DE PLATANO MACHO (NATIVO Y MODIFICADO POR ACETILACIÓN)	74
CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITOS DE POLIANILINA-MONTMORILLONITA ELABORADOS CON DIFERENTES ARCILLAS DE USO INDUSTRIAL.	65
CEMENTOS ALIGERADOS USANDO POLIESTIRENO RECICLADO	70
CHAIN ARCHITECTURE-POLYMER RHEOLOGY RELATIONSHIPS	3
CHEMO-ENZYMATIC SYNTHESSES OF POLYESTER-URETHANES	46
CINÉTICAS DE HINCHAMIENTO DE DOS LÁTEX DE POLIESTIRENO, CON MONÓMEROS COMÚNMENTE UTILIZADOS EN EMULSIÓN	37
COMPORTAMIENTO ELÉCTRICO DE UN MATERIAL COMPUESTO DE POLIANILINA SOMETIDO A DEFORMACIÓN TENSIL	64
COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE COMPOSITE DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD Y FIBRAS DE AGAVE CON AGENTE DE ACOPLAMIENTO	71
COMPOSITES ESPUMADOS PRODUCIDOS A PARTIR DE MATERIALES DE DESECHO COMO SOPORTE DE BIOMASA PARA APLICACIONES AMBIENTALES	72
CONTROL DE INESTABILIDADES EN EL FLUJO POISEUILLE DE MOLECULAS DE DISTINTA ESTRUCTURA MOLECULAR MEDIANTE DINAMICA MOLECULAR DE NO EQUILIBRIO.	30
COPOLIMERIZACIÓN DE ACRILATO DE BUTILO Y ESTIRENO MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN III: EFECTO DE TIPO DE AMIDA Y TIPO DE INICIADOR	18
CORRELACION ENTRE LA DISTRIBUCION DE LA COMPOSICION DE LAS CADENAS FORMADAS EN COPOLIMERIZACIONES EN EMULSION SEMBRADAS SEMICONTINUAS Y EL COMPORTAMIENTO MECANODINAMICO DEL POLIMERO FORMADO	85
CROSSLINKED HA-PVA CRYOGELS WITH MACROPOROUS AND 3D STRUCTURES FOR TISSUE ENGINEERING APPLICATIONS	48
CURING KINETICS OF 2,6-DIMETHYL PHENOL-DIPENTENE EPOXY AND 4, 4'-OXYDIANILINE BY DSC	88
CÁLCULO DE FACTORES DE ESTRUCTURA EN SOLUCIONES POLIMÉRICAS TIPO FENE-LENNARD-JONES MEDIANTE DINÁMICA MOLECULAR	91
CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN MÁXIMA DE EMULSIFICANTE EN LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN	17

DESARROLLO DE ADHESIVOS SENSIBLES A LA PRESIÓN BASE AGUA AUTORRETICULABLES	85
DETERMINACION DE PARAMETROS MACROMOLECULARES DE POLIMEROS ASOCIATIVOS MEDIANTE DISPERSION DE LUZ	57
DETERMINACIÓN DE LA ABRASIÓN EN MATERIALES AHULADOS FORMULADOS CON COMPOSITES PLASTICO-MADERA	66
DIFERENCIACIÓN DE CÉLULAS NERVIOSAS SOBRE PELÍCULAS POLIMÉRICAS DE PIRROL POLIMERIZADO POR PLASMA	10
DISEÑO DE MONÓMEROS PREFUNCIONALIZADOS BASADOS EN COMPUESTOS CON GRUPOS AMINA Y PIRIDINA PARA SU APLICACIÓN EN LA SÍNTESIS DE POLÍMEROS INTELIGENTES	60
DISPOSITIVO DE LIBERACIÓN SIMULTANEA DE DOS ESFERAS: ESTUDIO DEL DESCENSO EN UN FLUIDO VISCOELÁSTICO	73
EFECTO DE DIFERENTES TRATAMIENTOS DE ACTIVACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE MEMBRANAS HECHAS DE QUITOSANA Y ÁCIDO GLUTÁRICO	50
EFECTO DE DIVERSOS PARÁMETROS Y TIPO DE SÍNTESIS EN EMULSION, SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE MATERIALES POLIMERICOS DE ACRILATO DE BUTILO/ESTIRENO	15
EFECTO DE LA ARQUITECTURA MACROMOLECULAR DEL COPOLÍMERO COMPATIBILIZANTE SOBRE LA FORMACIÓN DE LA FASE ELASTOMÉRICA EN POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO	35
EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE UN MONÓMERO EN LA COPOLIMERIZACIÓN INJERTO DE PLUMAS DE POLLO Y HEMA	52
EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE POLI(ACRILAMIDA)/POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) SOBRE LA CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO Y RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN DE HIDROGELES DE POLI(N-ISOPROPIL ACRILAMIDA).	16
EFECTO DE LA RELACIÓN MONÓMERIC, DE LA CANTIDAD DE ENTRECruzANTE Y EL PH EN LA CAPTACIÓN DE IONES CU (II) MEDIANTE HIDROGELES DE ÁCIDO ACRÍLICO/ACRILAMIDA.	15
EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN EN LA CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN CONVENCIONAL DE METIL METACRILATO.	18
EFECTO DEL PH EN LA LIBERACION CONTROLADA DE AMOXICILIDA A PARTIR DE REDES SEMI-INTERPENETRADAS FORMADAS POR POLI (ACRILAMIDA) Y POLI (ACIDO--GLUTAMICO).	41
EFECTO DEL PH EN LA LIBERACIÓN CONTROLADA DE TEOFILINA A PARTIR DE HIDROGELES DE REDES INTERPENETRADAS FORMADAS POR POLI(ACRILAMIDA) Y POLI(ÁCIDO--GLUTÁMICO)	40

EFFECTO DEL POLIPROPILEN GLICOL DIGLICIL ÉTER EN LAS PROPIEDADES DE DESALACIÓN DE LAS MEMBRANAS DE ACETATO DE CELULOSA	51
EFFECTO DEL TIPO DE TENSOACTIVO EN LA POLIMERIZACIÓN MICELAR DE METACRILATO DE METILO ALIMENTADO POR DIFUSIÓN DE MONÓMERO.	90
EFFECTOS DE IRRADIACIÓN GAMA EN POLÍMEROS SINTETIZADOS POR PLASMA	88
EFFECTS OF RANDOM LONGITUDINAL VIBRATIONS ON THE POISUILLE FLOW OF A COMPLEX LIQUID	78
ELABORACION DE NANOPARTICULAS DE PLATA EN ACIDO POLILACTICO – POLIETILENGLICOL PARA LA OBTENCION DE UN COMPOSITO BIOCIDA	67
ELABORACIÓN DE NANO-PARTÍCULAS DE PLA VÍA EMULSIÓN-EVAPORACIÓN: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE PVA E INFLUENCIA DE LA MEZCLA PVA-SDS DURANTE ALMACENAMIENTO	87
ELABORACIÓN DE NANO-PARTÍCULAS DE PLA VÍA EMULSIÓN-EVAPORACIÓN: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN Y TIPO DE PVA E INFLUENCIA DE LA MEZCLA PVA-SDS DURANTE ALMACENAMIENTO	35
ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE MATERIALES COMPUESTOS HÍBRIDOS LIVIANOS.	24
ESTRUCTURA CELULAR Y PROPIEDADES DE ESPUMAS DE NANOCOMPUESTOS BASADOS EN MEZCLAS DE POLICAPROLACTONA/ALMIDÓN-TERMOPLÁSTICO	23
ESTUDIO CINETICO DE LA INCORPORACION DE AMINAS EN POLIESTERES ALIFATICOS PARA OBTENER NUEVOS POLIMEROS BIODEGRADABLES	45
ESTUDIO COMPARATIVO DE LA VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA POLIMERIZACIÓN DEL 1,3-BUTADIENO VÍA EMULSIÓN Y MICROEMULSIÓN	61
ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS PROCESOS DE OBTENCIÓN POR LOTES Y CONTINUO EN LA SÍNTESIS DE POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO	33
ESTUDIO DE IMPLANTE DE POLÍMERO SEMICONDUCTOR EN LESIÓN DE MÉDULA ESPINAL EN RATA MEDIANTE ANÁLISIS DE IMÁGENES	7
ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE DESCOMPOSICIÓN NO-ISOTÉRMICA DE AZODICARBONAMIDA EN POLIETILENO MEDIANTE UN REÓMETRO CAPILAR	39
ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE LA POLI(VINIL PRIRROLIDONA) UTILIZANDO TGA ACOPLADO A FTIR	56

ESTUDIO DE LA INDUCCIÓN DE FASE EN POLIPROPILENO ISOTÁCTICO EN UN EXTRUSOR MONOHUSILLO	76
ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES FISICOQUIMICAS EN HIDROGELES DE QUITOSANA/HEXAMETAFOSFATO DE SODIO	43
ESTUDIO DE LIBERACIÓN DE UN FÁRMACO EN GELES DE POLI (ÁCIDO ACRÍLICO) / METIL CELULOSA	47
ESTUDIO DEL PROCESO DE INYECCIÓN Y TERMOFORMABILIDAD DE POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO BASADO EN POLIBUTADIENO ALTO CIS	75
ESTUDIO MECANÍSTICO BÁSICO DE LA DEGRADACIÓN DE FORMULACIONES PLASTIFICADAS DE PVC ESTABILIZADAS CON ESTEARATOS DE CALCIO Y/O DE ZINC	39
ESTUDIO REOLOGICO DE POLIOLEFINAS UTILIZADAS EN PROCESO DE EXTRUSION SOPLADO	76
ESTUDIO TEORICO EXPERIMENTAL PRELIMINAR DEL PROCESO ISISA (ICE SEGREGATION INDUCED SELF-ASSEMBLY)	44
ESTUDIO TERMO-MECÁNICO DE NANOCOMPUESTOS DE POLI(ETILENO-CO-ÁCIDO ACRÍLICO) Y NANOTUBOS DE CARBONO	69
ESTUDIO TÉRMICO DE NANOCOMPUESTOS PREPARADOS CON UNA MATRIZ DE POLI(ACRILATO DE BUTILO-CO-ÁCIDO ACRÍLICO) Y NANOTUBOS DE CARBONO	69
EVALUACION DE LA CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO DE HIDROGELES SULFONADOS.	16
EVALUACION DE LA CINETICA DE HINCHAMIENTO DE HIDROGELES ACRILICOS SULFONADOS EN SOLUCIONES IONICAS	58
EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE A GASES DE COPOLIETERAMIDAS	92
EVALUACIÓN ELECTROFISIOLÓGICA EN RATAS CON IMPLANTES POLIMÉRICOS EN LA MÉDULA ESPINAL	10
EVALUACIÓN PRELIMINAR DEL USO DE LÁMINAS ONDULADAS OBTENIDAS CON RESIDUOS DE MADERA Y PLÁSTICOS RECICLADOS COMO DISPOSITIVOS DE SOMBRA	64
FORMATION OF POLYELECTROLYTE COMPLEX OF REMAZOL BRILLIANT BLUE WITH WATER SOLUBLE CHITOSAN	53
FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE TIO ₂ MEDIANTE SALES DE HALÓGENO NITRÓXIDO (BR-TEMPO). ESTUDIOS EXPERIMENTALES Y POR SIMULACIÓN MOLECULAR.	28

FUNCTIONALLY GRADED MATERIALS: A NEW CLASS OF MATERIALS?	1
GELES COVALENTES DE ARABINOXILANOS DE MAÍZ INDUCIDOS POR UNA LACASA: CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS Y ESTRUCTURALES	45
GELIFICACIÓN IÓNICA DE PECTINA DE BAJO GRADO DE ESTERIFICACIÓN EXTRAÍDA DE GARBANZO	44
HACIA LA POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA VÍA RAFT DE N-VINIL CAPROLACTAMA	32
HIDROGELES DE POLI(VINIL ALCOHOL) ENTRECruzADOS CON POLI(ETILÉN GLICOL): ESTUDIOS DE HINCHAMIENTO Y LIBERACIÓN DE FÁRMACOS	80
HIDROGELES FORMADOS CON BIOPOLÍMEROS MODIFICADOS USANDO UN REACTOR DE DESCARGAS DE BARRERA DIELECTRICA	55
HOMOPOLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO Y METACRILATO DE METILO EN MASA, CONTROLADA POR AGENTE RAFT	81
INCORPORACIÓN "IN SITU" DE NANOPARTÍCULAS DE OXIDO DE ZINC EN POLI(ACRILONITRILLO-BUTADIENO-ESTIRENO): ESTUDIO DEL EFECTO DEL TRATAMIENTO SUPERFICIAL SOBRE CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES FINALES	27
INCORPORACIÓN "IN SITU" DE NANOPARTÍCULAS ORGÁNICAS E INORGÁNICAS EN POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO BASADO EN POLIBUTADIENO ALTO CIS MEDIANTE EXTRUSIÓN REACTIVA	68
INFLUENCIA DE LA COMPOSICION QUIMICA DE UN HIDROGEL, SOBRE LA CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO	58
INFLUENCIA DE LA HISTORIA TÉRMICA SOBRE LA CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO DE UN HIDROGEL ACRILICO	59
INFLUENCIA DE LA PRESIÓN DE RETENCIÓN Y TEMPERATURA DEL MOLDE EN LA MORFOLOGÍA Y LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE ESPUMAS ESTRUCTURALES DE PEAD VÍA INYECCIÓN	62
INFLUENCIA DEL CAMPO MAGNÉTICO SOBRE LA REGENERACIÓN AXONAL DESPUÉS DEL IMPLANTE DE UN POLÍMERO SEMICONDUCTOR EN UN MODELO DE LESIÓN COMPLETA DE MÉDULA ESPINAL	8
INITIAL STAGE IN THE 4-OXO-TEMPO-MEDIATED THERMAL COPOLYMERIZATION OF STYRENE/MALEIC ANHYDRIDE: KINETICS AND SIMULATIONS	79
INTERACCIÓN DE AMINOÁCIDOS Y POLIPÉPTIDOS EN ARCILLAS CONTENIDAS EN UN MEDIO COLOIDAL.	66
MATERIALES COMPUESTOS A PARTIR DE PLUMA DE POLLO Y POLIOLEFINAS RECICLADAS	67

MEMBRANAS COMPUESTAS BASADAS EN ACETATO DE CELULOSA: PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES POTENCIALES	22
MEMBRANAS DE POLIURETANO MODIFICADAS CON NANOTUBOS DE CARBONO ACTIVADOS PARA LA REMOCION DE Pb+2 EN SOLUCIONES ACUOSAS.	68
MESOPARTÍCULAS DE POLIPIRROL SINTETIZADO Y DOPADO CON YODO POR PLASMAS DE BAJO VACÍO	87
MICROESTRUCTURA DE MATERIALES COMPUESTOS A BASE DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD Y POLIANILINA	30
MODELACIÓN DE LA CINÉTICA DE COPOLIMERIZACIÓN CONTROLADA CON AGENTES TIPO NITRÓXIDO (NMRP) DE MONÓMEROS VINÍLICOS/DIVINÍLICOS	19
MODIFICACIÓN MORFOLÓGICA EN LA SÍNTESIS POR LOTES DE HIPS MEDIANTE LA INCORPORACIÓN DE POLIÓXIDO DE FENILENO	82
MODIFICACIÓN SUPERFICIAL CON PLASMA DE HEXAMETILDISILOXANO DE DOS TIPOS BARRAS DE AGITACIÓN MAGNÉTICA Y SU APLICACIÓN EN LA TÉCNICA SBSE	92
MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE BIOPOLÍMEROS MEDIANTE PLASMAS A PRESIÓN ATMOSFÉRICA	54
MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE PIEDRA POR MEDIO DE LA POLIMERIZACIÓN POR PLASMA	93
NANOCOMPOSITOS DE POLÍMEROS ELECTROLITOS PARA SU APLICACIÓN EN BATERÍAS DE LITIO.	26
NANOPARTÍCULAS DE REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS DE POLI(ACRILAMIDA)/POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) PREPARADAS VIA MICROEMULSIÓN INVERSA	81
NUEVAS TÉCNICAS Y APLICACIONES PARA LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MEDIANTE ANÁLISIS TÉRMICO	40
OBTENCIÓN DE NANOESPUMAS A PARTIR DE MEZCLAS DE ÁCIDO POLILÁCTICO CON POLIMETIL METACRILATO POLIMERIZADO IN SITU	4
OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE POLIPIRROL POR MEDIO DE PLASMA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA.	26
OBTENCIÓN DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES BASADOS EN ISOSORBIDE	46
OBTENCIÓN DE RELACIONES CUANTITATIVAS ESTRUCTURA PROPIEDAD EN CRISTALES LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS.	95

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE QUITOSANA Y QUITOSANA ENTRECruzADA PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS	4
OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN POR FTIR, PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA Y SOLUBILIDAD DE PELÍCULAS DE QUITOSANO DE BAJO PESO MOLECULAR UTILIZANDO MEZCLAS BINARIAS DE ACIDOS ORGANICOS	6
PERFILES A BASE DE POLIPROPILENO RECICLADO, ARCILLA QUIMICAMENTE MODIFICADA CON L-LISINA Y FIBRA DE VIDRIO.	72
PHYSICAL BIOFILMS OF CHITOSAN GELATION BY ENZYMATIC HYDROLYSIS OF UREA FOR SKIN SUBSTITUTES	49
POLIMERIZACION EN EMULSION DE ESTIRENO EN PRESENCIA DE ESTIRENO SULFONATO DE SODIO: EFECTO EN LA CINÉTICA Y POLIDISPERSIDAD DE TAMAÑO	61
POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO EN SISTEMAS COMPLEJOS, CTAB/BMSP/H ₂ O	60
POLÍMEROS ESTRELLA CON NÚCLEO ENTRECruzADO Y NANOGELAS POR LA TÉCNICA RAFT.	33
POLÍMEROS Y LA MEDICINA REGENERATIVA	3
PREDICCIÓN DE LA DISIPACIÓN VISCOSA Y CAÍDA DE PRESIÓN EN UNA GEOMETRÍA CONTRACCIÓN-EXPANSIÓN USANDO DINÁMICA MOLECULAR DE NO EQUILIBRIO.	31
PREPARACION DE NANOCOMPUESTOS DE HULE NATURAL/ORGANOARCILLA VIA LATEX Y MEDIANTE MEZCLADO EN FUNDIDO	65
PREPARACIÓN DE COPOLÍMEROS EN BLOQUES A NIVEL PLANTA PILOTO MEDIANTE POLIMERIZACIÓN RADICALICA VIVIENTE RAFT EMPLEANDO AGENTE DE TRANSFERENCIA DE CADENA	36
PREPARACIÓN POR ELECTROHILADO Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS FIBROSAS POLIMÉRICAS	62
PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS COMPUESTAS ELECTROCONDUCTORAS DE ACETATO DE CELULOSA-POLIANILINA PARA APLICACIÓN EN INTERCAMBIO IÓNICO	63
PREPARATION AND ENZYMATIC DEGRADATION OF ALCOHOL INSOLUBLE SOLIDS JICAMA CELL WALLS BY POLYSACCHARIDE-DEGRADING ENZYMES	54
PREPARATION OF MACROPOROUS AND MICROCHANNEL STRUCTURES OF CROSSLINKED CHITOSAN AND PVA-CHITOSAN BY DIRECTIONAL FREEZING FOR WATER DECONTAMINATION	9

PREPARATION OF MICROPARTICLES OF ALOE VERA MUCILAGE - WATER SOLUBLE CHITOSAN BY SPRAY DRYING USING GENIPIN	12
PROPIEDADES DINÁMICO-MECÁNICAS DE NANOCOMPOSITOS OBTENIDOS CON MMT Y POLÍMEROS ELECTROLITOS.	29
PROPIEDADES TÉRMICAS Y CINÉTICA DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL PTMA	13
PRUEBAS IN VIVO Y IN VITRO DE PRODUCCIÓN DE TESTOSTERONA EN ANDAMIOS POLIMÉRICOS RECUBIERTOS CON UNA PELÍCULA DELGADA DE POLIPIRROL SINTETIZADA POR PLASMA	9
RELAJACIONES MECÁNICAS Y DIELECTRICAS EN BIONANOCOMPUESTOS CON MATRIZ DE QUITOSANO Y NANOPARTÍCULAS DE PLATA	43
REMOCION DE CROMO (VI) EN UNA COLUMNA EMPACADA CON COMPOSITES RECUBIERTOS DE QUITOSANA	94
REOLOGIA LINEAL Y NO LINEAL DE MATERIALES COMPUESTOS DE (POLIPROPILENO/PPMA) Y CELULOSA DE AGAVE	75
RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE H Y ¹³ C, DE PRE-POLÍMEROS EMPLEADOS EN SÍNTESIS DE POLIURETANOS.	55
SCAFFOLDS DE ALCOHOL POLIVINÍLICO- QUITOSANO - NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS Y CON NANOPARTICULAS DE HIDROXIAPATITA EMBEBIDAS PARA SU APLICACIÓN EN REGENERACIÓN ÓSEA.	50
SIMPLIFICACIÓN EN LA ELABORACIÓN DE LAMINADOS FIBROREFORZADOS POR EL MÉTODO DE INFUSIÓN	73
SIMULACIÓN DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN DE ESTIRENO ACTIVADA CON MICROONDAS	59
SINTESIS DE NANOPARTICULAS DE ORO EN UN SOLO PASO, EMPLEANDO COPOLIMEROS DE BLOQUE, Y CARACTERIZACION REOLOGICA.	28
SINTESIS DE NUEVOS ADITIVOS ANTIENCOGIMIENTO A PARTIR DE LA GLICERINA PARA LA FOTOPOLIMERIZACIÓN CATIONICA DE MONOMEROS EPÓXICOS	32
SISTEMA BIOQUÍMICO – POLIMÉRICO DE UNA SÍLICE GEL PARA LA INMOVILIZACIÓN COVALENTE DE LA ENZIMA RLAP	53
SOLUTION OF THE EQUATIONS FOR THE FULL MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION IN ADDITION POLYMERIZATION BY DIRECT INTEGRATION: A PROBLEM RE-ASSESSMENT	21

STUDY OF THE EFFECT OF ORGANO-MODIFIED NANOCCLAYS ON THERMAL DEGRADATION AND UV RADIATION BEHAVIOR OF PLASTIC FILM	25
STUDY OF THE PULSATING FLOW OF A STRUCTURAL COMPLEX KINETIC LIQUID	31
STUDY OF THE RHEOLOGICAL BEHAVIOR OBSERVED ON ASPHALTS-POLYMER BLENDS: EFFECT OF THE HYDROGENATION OF SBS	77
STYRENE MICROEMULSION POLYMERIZATION KINETICS ASSESSMENT: TEMPERATURE EFFECTS ON ESTIMATED PARAMETERS	20
SUPERFICIES BIOMIMÉTICAS EN IMPLANTES DENTALES: EFECTOS DEL AGENTE OSTEOINDUCTOR.	12
SÍNTESIS DE POLIOL-POLIÉSTER A PARTIR DE FUENTES RENOVABLES PARA LA PRODUCCIÓN DE ESPUMA FLEXIBLE DE POLIURETANO	89
SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS BIODEGRADABLES CON ESTRUCTURA ESTRELLA	89
SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS EN BLOQUE EMPLEANDO POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS MEDIANTE SALES DE OXOAMONIO	34
SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS EN BLOQUES CONTENIENDO N-ISOPROPILACRILAMIDA Y ESTUDIO DE NANOESTRUCTURAS FORMADAS EN ESTADO SÓLIDO	14
SÍNTESIS DE HIDROGELES DE ACRILAMIDA Y DIMETILACRILAMIDA Y DETERMINACIÓN DE SU CAPACIDAD DE ABSORBER NA CL	79
SÍNTESIS DE HIDROGELES DE ÁCIDO ACRÍLICO-ACRILAMIDA-AMPS COMO CAPTADORES DE METALES PESADOS EN SOLUCIÓN.	84
SÍNTESIS DE IONÓMEROS DE POLI(ACRILATO DE BUTILO-CO-ACRILATO DE POTASIO) Y POLI(ACRILATO DE BUTILO-CO-ACRILATO DE PLATA)	86
SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS BASE PS Y PMMA SINTETIZADOS POR EMULSIÓN CON NANOPARTÍCULAS DE AG	25
SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE POLIISOPRENO MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN POR LOTES	17
SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE POLIMETACRILATOS DE ALQUILO CON DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS ANGOSTA Y ALTA SINDIOTACTICIDAD	82
SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE POLIPIRROL MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN	29

SÍNTESIS DE POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO EN PRESENCIA DE NANOPARTÍCULAS EMPLEANDO POLIBUTADIENO ALTO CIS	27
SÍNTESIS DE PU A PARTIR DEL BHET DE LA DEPOLIMERIZACIÓN VÍA GLICÓLISIS DEL PET POST-CONSUMO	71
SÍNTESIS DE UN BIOPOLÍMERO ENTRECruzADO A PARTIR DE QUITOSANO-XANTANA Y SU ESTUDIO PRELIMINAR COMO ADSORBENTE EN LA REMOCIÓN DE CD (II)	11
SÍNTESIS DEL HIDROGEL QUITOSANO-XANTANA ENTRECruzADO CON ETILENGLICOL DIGLICIDIL ÉTER Y SU CARACTERIZACIÓN MEDIANTE FTIR, FRACCIÓN DE AGUA Y SEM	52
SÍNTESIS IN SITU DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EN MICROGELES TERMOSENSIBLES. UN ESTUDIO PRELIMINAR.	83
SÍNTESIS POR PLASMA Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE POLIPIRROL DOPADO CON CLORO.	34
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS FLUORESCENTES POR REACCIÓN KNOEVENAGEL A PARTIR DE ALDEHÍDOS CON -CL, -F, -CN, -N(CH ₃) ₂ Y MEO-	37
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLIAMIDAS SULFONADAS BFA/DABS/ISO Y HFA/DABS/ISO	78
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES DE REDES INTERPENETRADAS SENSIBLES A TEMPERATURA Y PH FORMADAS POR POLI(ACRILAMIDA) Y POLI(ÁCIDO-GAMMA-GLUTÁMICO)	42
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS INICIADORES ATRP Y AGENTES RAFT	80
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS POLIURETANOS BIDEGRADABLES NO TÓXICOS CON SEGMENTO DURO CRISTALINO	5
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN BIOPOLÍMERO DE QUITOSANO-XANTANA	48
THERMAL ASSESSMENTS OF ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF RADIOCHROMIC FILMS	91
TIME-RESOLVED SYNCHROTRON SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING STUDY OF DOUBLE YIELDING IN LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENE	57

INFLUENCIA DE LA PRESIÓN DE RETENCIÓN Y TEMPERATURA DEL MOLDE EN LA MORFOLOGÍA Y LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE ESPUMAS ESTRUCTURALES DE PEAD VÍA INYECCIÓN

Estrada-Núñez D. B., Rodrigue D, Arellano M, Michel E., González Núñez R.

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara Blvd. Gral. Marcelino García Barragán # 1451, Guadalajara, Jalisco, C.P. 44430, MEXICO, diegoestrada_iq@hotmail.com, rubenglz@cencar.udg.mx.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos mediante el proceso de inyección de espumas poliméricas con morfología estructural tipo sandwich (piel-núcleo) determinando la influencia de la presión de retención (o pospresión) a condiciones de temperatura del molde homogéneo y variando la temperatura únicamente en una parte del molde con un intervalo de 30 – 80°C manteniendo constante la otra parte del molde a una temperatura de 80°C. Las muestras inyectadas fueron obtenidas a partir de una mezcla de polietileno de alta densidad (PEAD 60120) con un agente espumante azodicarbonamida (ACA). Se caracterizó la morfología de las espumas estructurales y se determinó la influencia de la presión de retención y de la temperatura del molde al igual la variación en los resultados obtenidos en pruebas mecánicas tales como impacto, flexión y tensión.

Introducción

Las espumas poliméricas han adquirido gran importancia debido a las propiedades que poseen: baja densidad, buenos aislantes térmicos y acústicos, alta resistencia al impacto, etc. Estos materiales fueron obtenidos alrededor de 1920 con la aparición de espumas de látex [1]. Más recientemente, espumas estructurales han sido desarrolladas. Estos materiales generalmente están compuestos de tres capas, dos de las cuales son paredes poliméricas sin espumar a las que se denomina “pieles” envolviendo una zona de burbujas a la que se denomina “núcleo” [5]. En estas espumas de alta densidad la estructura celular en el núcleo puede ser representada por burbujas casi esféricas rodeadas de la matriz polimérica [7]. La morfología piel-núcleo también es conocida como estructura tipo sándwich [1] y puede lograrse fácilmente mediante el proceso de inyección, debido a la elevada tasa de transferencia de calor entre la superficie fría del molde y el fundido polimérico [6]. Básicamente el proceso de espumado en inyección utiliza un gas inerte que se dispersa en el polímero fundido, ya sea forzando un gas directamente dentro del fundido ó mediante un premezclado con un agente espumante químico que reacciona y libera gas inerte. Las burbujas de gas son expandidas en el fundido al llenar el molde creando la estructura interna celular [2]. Al mismo tiempo, conforme el fundido viene a estar en contacto con la superficie fría del molde, hay un congelamiento local y se forma una piel exterior [6].

En el presente trabajo, Polietileno de Alta Densidad fue espumado utilizando Azodicarbonamida como agente espumante mediante el proceso de inyección. El estudio se enfocó principalmente en el efecto de utilizar una presión de retención en el proceso de inyección variando la temperatura del molde (controlada de forma independiente para la parte fija y móvil del molde) con el objetivo de determinar su influencia en la morfología del espumado. Como estas espumas se prepararon considerando un posible uso como materiales estructurales, se llevaron a cabo pruebas mecánicas para investigar la dependencia de la estructura del espumado en su respuesta mecánica.

Experimentación

Materiales utilizados

El polímero utilizado fue Polietileno de Alta Densidad (PEAD) PADMEX-60120 de PEMEX. Su índice de fluidez es 12 g/10 min con una densidad de 961 kg/m³ y una temperatura de fusión de 124 °C (datos proporcionados por el proveedor). El agente espumante químico empleado fue Azodicarbonamida (ACA) de Sigma-Aldrich Química S.A. de C.V. La máquina de inyección utilizada en este trabajo fue el modelo ES-1000 de la serie ELJEC 12-E de la marca NISSEI.

Proceso de inyección de muestras

Las temperaturas de las diferentes zonas del cañón de inyección (inicial, media, frontal y boquilla) se establecieron en 175, 190, 210 y 230°C. Por otra parte, se ha reportado que la temperatura de descomposición del ACA está en el intervalo 190-210°C [3]. Se realizó un mezclado del PEAD y el ACA a una concentración de 1 phr (partes por cada 100 de polímero) previamente a su introducción al equipo. El fundido conteniendo el gas se mantuvo bajo presión mediante la aplicación de contrapresión sobre el husillo conforme éste realizaba el desplazamiento de material hacia la cámara de inyección, evitando así, una expansión prematura. Además se varió la temperatura en el molde desde 30°C hasta 80°C obteniendo piezas simétricas (temperatura homogénea en ambas piezas del molde) y piezas asimétricas (manteniendo temperatura de 80°C constante en pieza del molde fijo y variando temperatura desde 30°C hasta 80°C en pieza del molde móvil).

Caracterización morfológica

La fractura de las espumas se realizó en condiciones criogénicas (utilizando N₂ líquido). En el análisis se consideró la parte del centro de las piezas en su sección transversal perpendicular al flujo. Se obtuvieron micrografías por medio del microscopio óptico. En la caracterización morfológica se analizaron al menos seis micrografías para cada muestra.

Densidad de pieza completa (ρ_p). La densidad de las piezas se realizó de acuerdo a la norma ASTM D1622-98. Este método abarca la determinación de la densidad global, así como de la densidad aparente del núcleo de plásticos celulares. Se realizó la medición de la densidad global de las piezas espumadas y la densidad de la parte central. Las piezas se midieron cuidadosamente con un vernier electrónico y se pesaron en una balanza analítica. A continuación se calculó la densidad como la relación expresada en la Ecuación (1) y se presenta el promedio de 50 piezas medidas para cada condición.

$$\rho_p \text{ (g / cm}^3\text{)} = \frac{\text{Peso de muestra (g)}}{\text{Volumen de muestra (cm}^3\text{)}} \quad \text{Ecuación (1)}$$

Densidad de la parte central de la pieza (ρ_c). Las muestras a medir fueron cortadas con la forma de un paralelepípedo a partir del centro de las piezas iniciales moldeadas en inyección y se calculó la densidad con la Ecuación (1). Se utilizó una máquina de corte para obtener una delimitación de bordes homogénea.

Espesores. Las medidas cuantificadas fueron: espesor de piel superior (e_s), espesor del núcleo celular (e_n) y espesor de piel inferior (e_i). Aquí se definió el espesor de piel superior como aquel formado en la superficie de la pieza en contacto con la parte fija del molde. En la medición de espesores se dibujó una línea recta sobre el extremo de la pieza y se colocó otra similar pero desplazada hacia las burbujas de manera que se pudiera tocar la mayoría de las células (*Figura 1*).

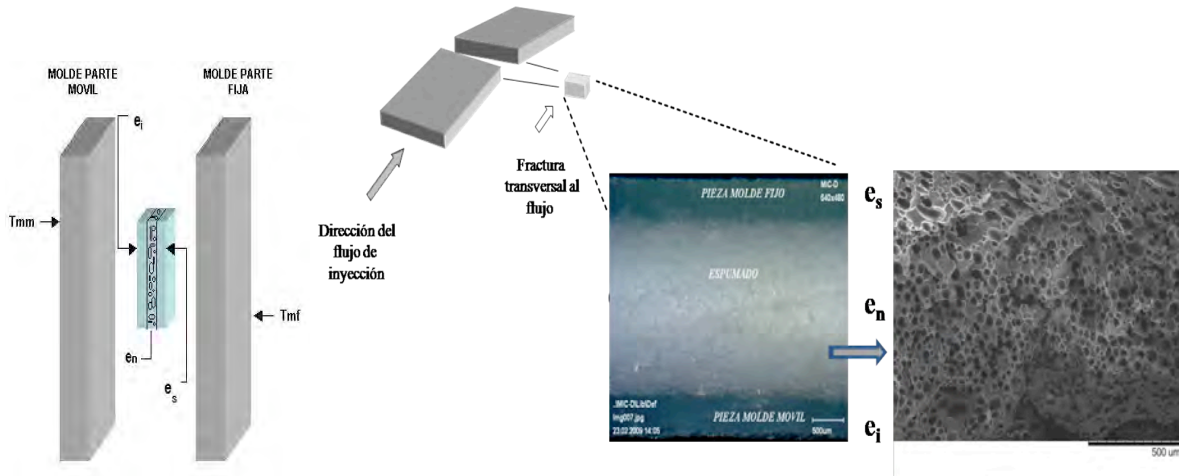


Figura 1 Nomenclatura en la caracterización de las espumas.

Pruebas mecánicas:

- *Prueba de Impacto:* De acuerdo a la norma ASTM D5420-98a.
- *Prueba de Flexión:* Se desarrolló con el método de tres puntos de contacto de acuerdo a la norma ASTM D790-03.
- *Prueba de Tensión:* Se llevó a cabo de acuerdo a la norma ASTM D638-02a. Las probetas de análisis se obtuvieron a partir de las piezas moldeadas inicialmente (tipo rectangular), las cuales se cortaron para conseguir la geometría tipo V de dimensiones señaladas en la norma.

Resultados y Discusión

Densidades: Se reporta los valores de densidad (Figura 2) para piezas obtenidas variando las temperaturas en ambas partes del molde. En las muestras procesadas ya sean espumadas o de material sin espumar (PEAD puro sin mezclar con ACA) presentan densidades muy similares que se encuentran dentro del error experimental. En la Figura 2b se aprecia que la densidad es menor a la Figura 2a, esto se debe a que en la condición de operación mientras se mantiene una pieza del molde fría con respecto a la otra pieza del molde que está caliente favorece el llenado de la cavidad y con esto se obtiene un ahorro en el consumo de material.

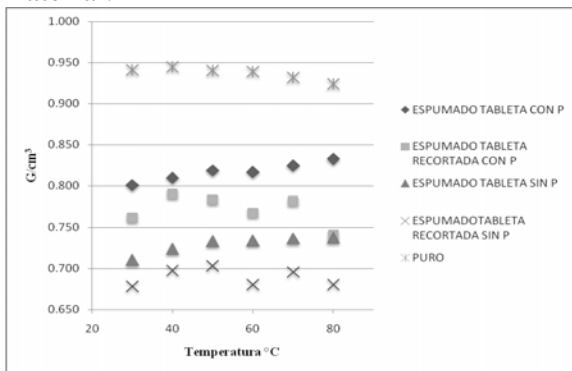


Figura 2a. Piezas simétricas

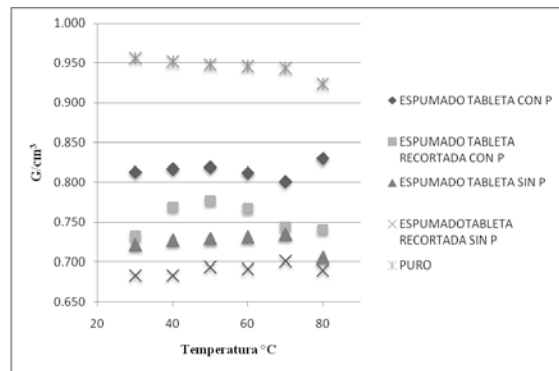


Figura 2b. Piezas asimétricas.

Figura 2. Relación de densidades.

En las Figuras 2a y 2b se aprecia que se obtiene una densidad menor cuando no se aplica la presión de retención en el proceso de espumado, esto es porque sin esta presión el material inyectado fluye libremente por el núcleo expandiéndose rápidamente generando burbujas de mayor tamaño (ver Figura 3).

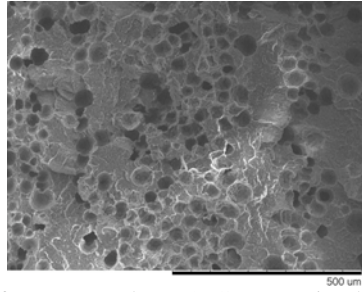


Figura 3a. Espumado a 60°C manteniendo presión de retención.

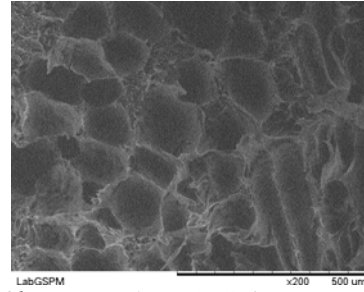


Figura 3b. Espumado a 60°C sin mantener presión de retención.

Figura 3. Micrografías de burbujas en espumados (200x).

Por otro lado, se midieron las densidades de la pieza completa y recortadas, esto con el fin de que la pieza completa, además de tener pieles superior e inferior, presenta pieles laterales (ver *Figura 4a*), las cuales son consideradas en las mediciones globales. Cuando se hace un corte central de la pieza se tiene una estructura sándwich (piel-núcleo) uniforme (ver *Figura 4b*), sin pieles laterales, el no contener las pieles laterales conduce a una ligera reducción en el valor medido de la densidad de este tipo de muestras con respecto a la pieza completa como se aprecia en las *Figuras 2a y 2b*.

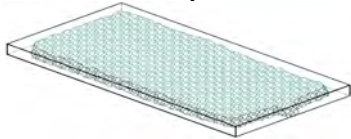


Figura 4a. Pieza espumada completa

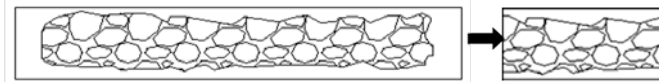


Figura 4b. Pieza espumada recortada

Figura 4. Pieza global espumada

Espesores: Se reportan los valores de espesores expresados en porcentajes variando las temperaturas en ambas partes del molde (*Figura 5*). En las espumas que se mantuvieron la misma temperatura en el molde (pieza simétrica) se aprecia que el espesor superior e inferior mantienen un valor similar el cual va disminuyendo conforme se aumenta la temperatura en el molde; caso similar se presenta cuando se mantiene la temperatura de 80°C en una pieza del molde y en la otra pieza se varía desde 30°C hasta 80°C (pieza asimétrica) la cual presenta una disminución del espesor inferior conforme se aumenta la temperatura. Esto se debe a que durante el proceso de espumado, las burbujas de gas se expanden dentro del fundido al llenar el molde, creando la estructura interna celular. Al mismo tiempo, conforme el polímero fundido toca la superficie “fría” del molde ocurre un congelamiento local, formándose la piel exterior. Cuando se disminuye la temperatura del molde, se incrementa el gradiente de temperatura entre el molde “frío” y el fundido “caliente”, resultando en un flujo de calor más elevado. En las piezas espumadas sin la presión de retención se aprecia un incremento más pronunciado en el crecimiento del núcleo espumado en comparación con las piezas espumadas con presión de retención, ya que el efecto de esta presión es tener un llenado de cavidades y un crecimiento de las burbujas más uniforme (ver *Figura 3, Figura 5a y 5b*).

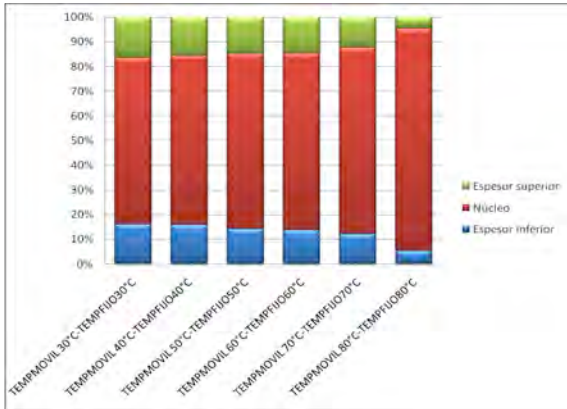


Figura 5a. Espumado utilizando presión de retención.

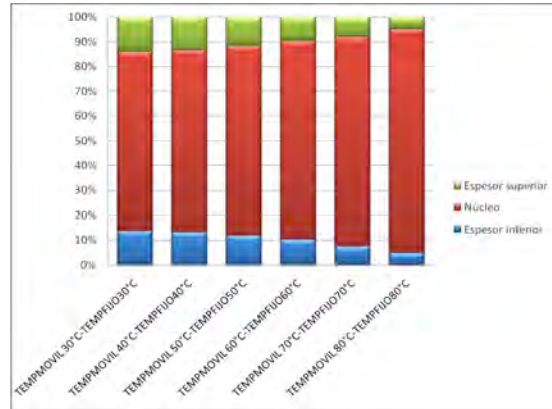


Figura 5b. Espumado sin utilizar de retención.

Figura 5. Relación en el crecimiento del núcleo en porcentajes.

Pruebas de impacto: La Figura 6b muestra la resistencia al impacto de piezas sin espumar y piezas simétricas espumadas producidas con presión de retención y sin presión; se observa que la energía media de falla (MFE) de ambos espumados tiene un incremento conforme la temperatura del molde fue menor. Este resultado está directamente relacionado a las pieles más gruesas (ver Figura 6a donde el valor de MFE de la pieza sin espumar es mucho mayor que de la pieza espumada), que de acuerdo a la caracterización morfológica se presentaron cuando se disminuye la temperatura en el molde. Se reportan resultados de impactos en ambas caras de las piezas asimétricas espumadas (Figura 7). En este caso, la resistencia al impacto depende de la superficie de la muestra en que se aplique la prueba. Se observa una mayor resistencia cuando el impacto ocurre en la cara de la pieza con el espesor de piel menor. El criterio adoptado, como falla se tomó la fractura de la pieza completa. Cuando el impacto se lleva a cabo sobre la cara de mayor espesor de piel (impacto en cara de pieza móvil), al sobrepasar esta resistencia, la capa fractura y la energía transmitida pasa a través de las otras dos zonas (núcleo y piel menor), las cuales tienen menor resistencia y la pieza puede fracturar fácilmente. Cuando se impacta en la cara de menor espesor de piel (impacto en cara de pieza fija) se necesitó mayor energía, ya que esta delgada capa de piel actuaría como una primera zona amortiguamiento del impacto directo, el núcleo celular sería la segunda zona hasta que finalmente la energía se transmite a la piel de espesor más grueso, que es más difícil de fracturar (ver Figuras 7a y 7b).

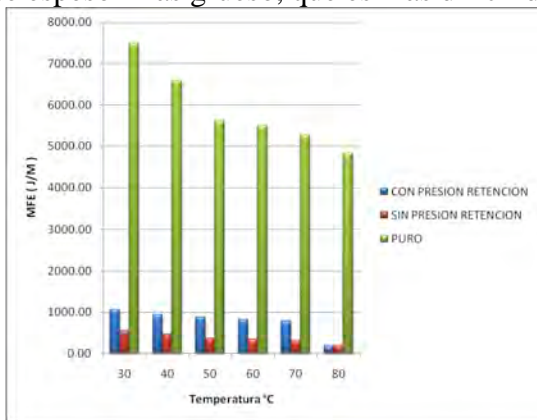


Figura 6a. Comparación de MFE en material inyectado puro y espumado.

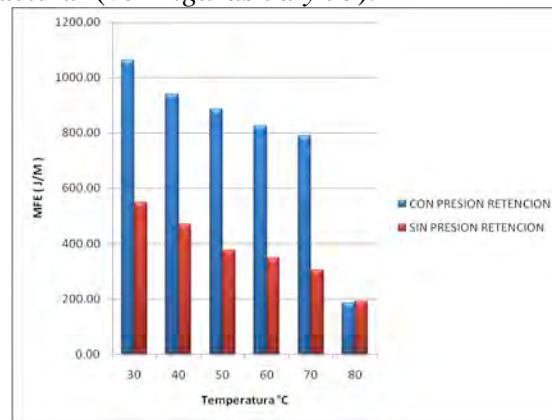


Figura 6b. Comparación de MFE en material inyectado espumado.

Figura 6. Comparación de MFE en material procesado inyectado.

En las pruebas se obtienen valores de MFE mayores en piezas espumadas manteniendo presión de retención en comparación a las piezas espumadas sin presión de retención (ver Figuras 6b,7a y 7b), esto se debe al crecimiento uniforme del espumado en el núcleo; ya que al mantener esta presión los espacios vacíos es menor y el diámetro de las burbujas son menores teniendo como resultado mayor cantidad de burbujas en el núcleo (ver Figura 3).

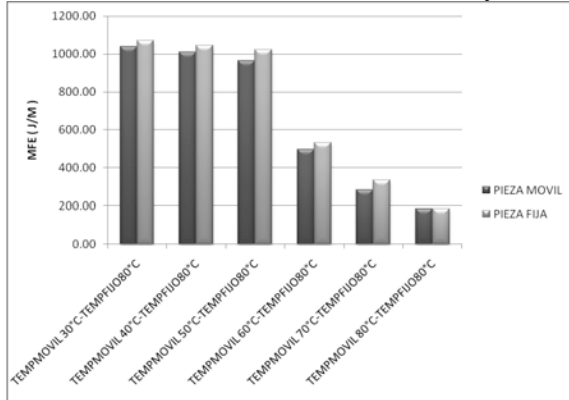


Figura 7a. Muestras espumadas manteniendo presión de retención

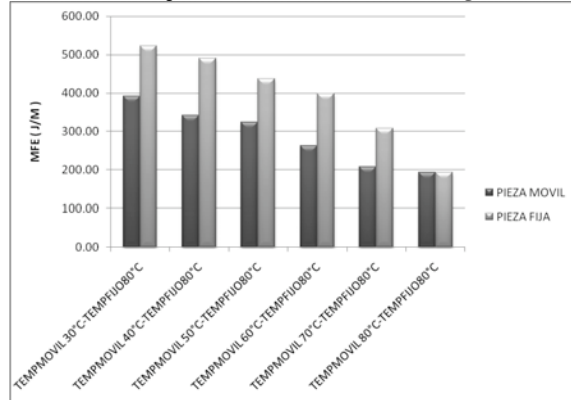


Figura 7b. Muestras inyectadas sin mantener presión de retención.

Figura 7. Comparación de MFE en ambas caras de impacto en piezas asimétricas (impacto en cara superior, impacto en cara inferior).

Pruebas de Flexión: De forma similar a la MFE, las muestras presentan módulos de flexión mayores en espumas procesadas manteniendo presión de retención a bajas temperaturas del molde (pieles mayores) en comparación con el caso de espumados sin presión de retención (ver Figura 8); lo mismo ocurre en el caso de espumas asimétricas que se tiene un módulo de flexión mayor cuando se aplica la prueba en la cara inferior de la pieza espumada con presión de retención (ver Tabla 1). Esto concuerda con lo reportado [4], quienes lograron conseguir una mayor rigidez de materiales con estructura sándwich mediante el incremento de la razón del espesor de la capa estructural de la superficie sometida a la carga de flexión.

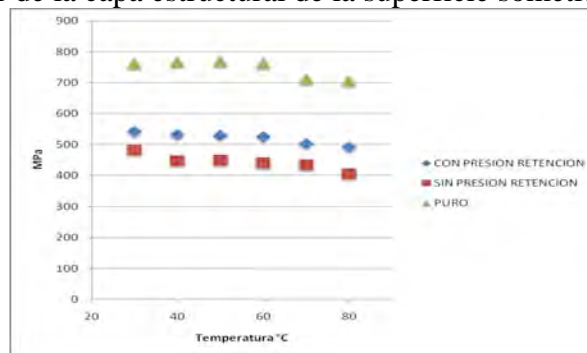


Figura 8. Comparación del Módulo de flexión en piezas simétricas.

Tabla 1. Modulo de flexión (MPa): a) prueba realizada sobre la cara superior (pieza del molde fija), b) prueba realizada sobre la cara inferior (pieza del molde móvil).

a)	30-80	40-80	50-80	60-80	70-80	80-80	b)	30-80	40-80	50-80	60-80	70-80	80-80
Con presión de retención	619.85	591.43	556.97	538.82	508.16	491.76	Con presión de retención	625.66	608.11	566.70	547.23	515.28	491.76
Sin presión de retención	451.39	448.52	454.23	439.30	414.31	405.32	Sin presión de retención	468.65	457.02	466.00	454.78	423.27	405.32
Puro	735.63	727.81	700.21	702.33	706.92	707.37	Puro	708.08	704.37	682.31	687.92	662.12	660.17

Tensión: Manteniendo presión de retención y sin aplicar esta presión tanto en espumas simétricas como en asimétricas, el módulo tiene un ligero incremento con la disminución de la temperatura del molde. Este resultado también estaría relacionado a las pieles más gruesas (ver Figuras 9a y 9b).

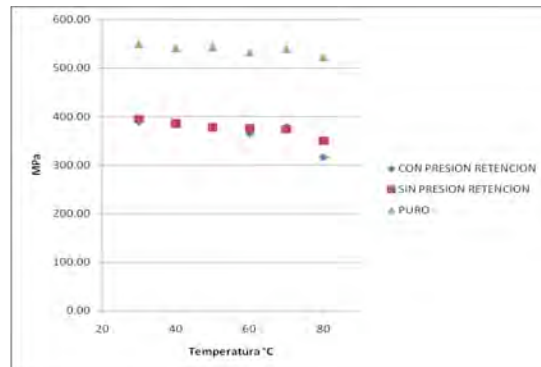
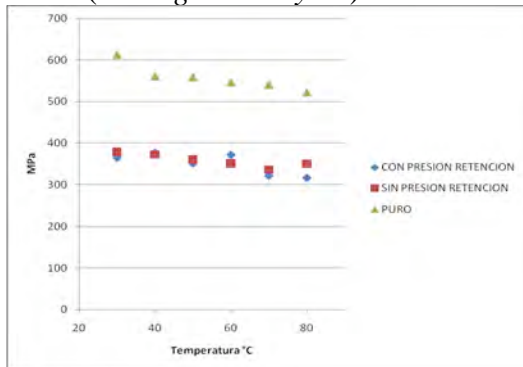


Figura 9a. Módulo de tensión en piezas simétricas.

Figura 9b. Módulo de tensión en piezas asimétricas.

Figura 9. Módulo de tensión (MPa) obtenidos en piezas inyectadas espumadas y puras.

Conclusiones

Se obtuvieron espumados estructurales con la morfología piel-núcleo teniendo como variantes la presión de retención y la temperatura en las piezas del molde teniendo como resultado la tendencia de los espesores de piel aumentan debido principalmente a una rápida solidificación polimérica influenciada por las condiciones térmicas; en las pruebas de impacto de las espumas tuvo un aumento considerable conforme se disminuyó la temperatura del molde, esto se relaciona a los mayores espesores de piel de los espumados; en pruebas de flexión y tensión, los módulos se incrementaron para espumas con mayores espesores de piel. En el análisis de resultados se determina, que cuando se mantiene la presión de retención se logra un espumado más uniforme con mayor número de burbujas obteniendo mejores propiedades mecánicas, lo que no sucede al no utilizar esta presión ya que el material fundido fluye libremente originando burbujas de mayor diámetro.

Referencias

1. Blanchet J. F., Rodrigue D., *Cellular Polymers*, **23** (4): 193-210, (2004).
2. Chen X., Heuzey M. C., Carreau P. J., *Polymer Engineering and Science*, **44** (11): 2158-2164, (2004).
3. Heck R. L., *Journal of vinyl and additive technology*, **4** (2): 113-116, (1998).
4. Kim J., Swanson S. R., *Journal of Sandwich Structures and Materials*, **6**: 145-166, (2004).
5. Muller N., Ehrenstein G. W., *Journal of Cellular Plastic*, **40** (1): 45-59, (2004).
6. Rodrigue D., Leduc S., Proceedings of the 19th Annual Meeting of the Polymer Processing Society: PPS-19, Melbourne (Au), paper 41, 4 pages, (2003).
7. Throne J. L., Progelhof R. C., Kumar S., *Journal of Cellular Plastics*, **123** (2): 123-140, (1985).

RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE H Y ¹³C, DE PRE-POLÍMEROS EMPLEADOS EN SÍNTESIS DE POLIURETANOS.

N. A. Rangel-Vázquez^{1*}, B. S. Gregori Valdés², S. Fernandez³, J. Moura Bordado³, A. Bello⁴.

1. Departamento de Metalmecánica del Instituto Tecnológico de Querétaro. Avenida Tecnológico Esq. Mariano Escobedo S/N Colonia Centro, CP 76000, Querétaro, Querétaro, México. norma_rangel79@yahoo.com.mx
2. Instituto Cubano de Investigaciones de Derivados de la Caña de Azúcar. Vía Blanca. No 208. Ciudad Habana. Cuba. azurina2628@yahoo.es
3. Instituto Superior Técnico de Lisboa. Departamento de Ingeniería Química y Biológica. Ave Rovisco País. Lisboa. Portugal, susetef@ist.utl.pt, jcbordado@ist.utl.pt
4. Instituto de Farmacia y Alimentos. Calle 222 Esq. 25. La Coronela. Ciudad Habana. Cuba, adonysba@ifal2.uh

Resumen

La síntesis de los pre-polímeros, se llevó a cabo mediante el método pre-polimerización, se determinó que las temperaturas altas aceleran el proceso de polimerización e impiden la formación de un pre-polímero (figura 1). La caracterización fue realizada mediante H-RMN, en donde se determinó que la señal acampanada, característica de los protones unidos a heteroátomos, en el entorno de 7,9 – 8 ppm correspondió a los grupos aminos presentes en el compuesto, esta señal confirmó la reacción propuesta entre los grupos hidroxilos del polietilenglicol (PEG) y los grupos isocianatos del metilendiisocianato (MDI), así como lo observado en los espectros IR de los pre-polímeros en los cuales se apreció la señal de estiramiento N-H. En todos los pre-polímeros, se presentaron mediante ¹³C-RMN las señales del metileno, correspondientes a la estructura del MDI entre 40,6–41,6 ppm, mientras que las señales características de los carbonos del PEG se localizaron en el entorno de 64,0 – 70,4 ppm, además, la zona aromática se extiende entre 118-139 ppm.

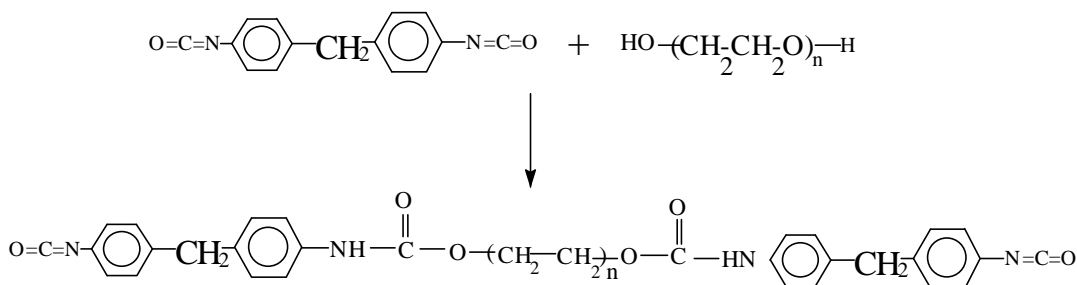


Figura 1. Estructura del Pre-polímero

Palabras claves: RMN, FTIR, pre-polímeros, PEG, MDI

Introducción

El poliuretano (PU), contienen una proporción molar entre grupos isocianato y hidroxilo (NCO/OH), en donde las relaciones de 2-3 (15–30 % másico de NCO libres) son designados como pre-polímeros, debido a que una parte del isocianato añadido contribuye a la polimerización y además de continuar en estado líquido, razón por lo cual, son utilizados en la producción de espumas de PU [1]. El uso de pre-polímeros como una etapa intermedia en la producción de PU's presenta diversas ventajas con relación al método simultáneo [2] por ejemplo, (a) permiten mantener un mejor control en la estructura y las propiedades del polímero final, (b) cambiando el extendedor de cadena, es posible obtener PU's con propiedades diferentes, a partir del mismo pre-polímero, (c) la viscosidad de los pre-polímeros es superior a la de los isocianatos monoméricos, lo que permite una mejor homogenización cuando se mezclan con el polioliol y un mejor control de las propiedades reológicas disminuyendo la fluidez.

Sección Experimental

Métodos de síntesis de los pre-polímeros. La síntesis de los pre-polímeros, se llevó a cabo mediante el método pre-polimerización, empleándose un matraz balón de 500 mL de 3 bocas. Se adicionó el MDI y se mantuvo con agitación mecánica a 400 rpm en atmósfera de nitrógeno, en seguida se dejó gotear (gota a gota) el PEG 1500 en solución al 50% en DMSO. Las síntesis se desarrollaron por triplicado (ver tabla 1), después de adicionar todo el diol, se tomaron alícuotas del pre-polímero cada 15 min y se calculó el porcentaje de NCO libre [3], se verificó que el porcentaje de isocianato libre coincidiera con el teórico. Al finalizar la síntesis, los pre-polímeros fueron almacenados en frascos de vidrio sellados herméticamente en atmósfera de nitrógeno seco.

Tabla 1. Relaciones de masas de los Pre-Polímeros

PRE-POLIMERO	m(MDI) g	m(PEG) g	n (NCO) moles	n (OH) moles	Relación m/m
Pre – 6	100	92	0,7380	0,1230	1,1
Pre – 8	100	69	0,7380	0,0922	1,4
Pre – 10	100	55	0,7380	0,0738	1,8
Pre – 12	100	46	0,7380	0,0615	2,2
Pre – 14	100	39	0,7380	0,0527	2,6

Determinación del porcentaje de NCO libre. El contenido de NCO libre de los pre-polímeros se determinó empleando el método de valoración con N,N-dibutilamina [3].

Determinación de la viscosidad. Se empleo un viscosímetro ICI Cono y Plato (MSB, España), se realizaron tres réplicas por muestra goteada en el equipo a 25 ± 1 °C [4].

Análisis por Espectroscopía Infrarroja (FTIR). Los espectros infrarrojos se analizaron en un Nexus Thermo-Nicolete Espectrómetro, con aditamento Reflexión Total Atenuada (ATR) (Nicolete, España), resolución de 4 cm^{-1} , 64 scans, y barrido de $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ [5].

Análisis por Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Los espectros de RMN se realizaron en un Espectrómetro (Brucker 300-MHz, Alemania) a temperatura controlada. Se realizaron disoluciones empleando 10 mg (RMN- ^1H) y de 30 mg (RMN- ^{13}C) de muestra, en 4 mL de CDCl_3 . Se usó TMS como referencia interna [6]. Los espectros se interpretaron con auxilio del programa ACD (versión 2.51, Alemania 1997).

Resultados y discusiones

Análisis de la viscosidad y el % NCO libre. El comportamiento de la viscosidad de los pre-polímeros coincidió con Daniel-DaSilva [6], quienes demostraron matemáticamente, que al reducir la proporción molar NCO/OH aumentaba el peso molecular promedio en peso del pre-polímero, además de disminuir el porcentaje de moléculas de diisocianato libres, generando un incremento de la viscosidad del pre-polímero, provocando así el endurecimiento de los mismos limitando, el tiempo de uso (Tabla 2). También se observó que en el Pre – 6 el valor de la viscosidad fue de 24 Pa·s, lo que provocó el endurecimiento a los siete días posteriores a la síntesis. Los demás pre-polímeros permanecieron líquidos cinco meses después de sintetizarlos, manteniendo valores de viscosidad iguales.

Tabla 2. Porcentaje de isocianato y de viscosidad de los pre-polímeros

PRE – POLIMERO	PRE – 6	PRE – 8	PRE – 10	PRE – 12	PRE – 14
% Promedio NCO Libre ± DS	9,0 ± 0,03	10,0 ± 0,28	13,0 ± 0,55	14,0 ± 0,14	15,0 ± 0,40
Viscosidad Promedio (Pa.s) ± DS	24,0 ± 0,01	10,7 ± 0,01	9,6 ± 0,01	8,3 ± 0,02	5,0 ± 0,01

En los espectros de IR de los pre-polímeros obtenidos no se observaron diferencias importantes en el número y apariencias de las bandas. Las bandas que caracterizan al grupo amino y carbonilo en los diferentes pre-polímeros fueron de menor intensidad (ver Tabla 3) cuando se compararon con la banda del grupo isocianato, atribuido al exceso de los grupos isocianatos, imprescindibles para la etapa de polimerización, en donde, debieron reaccionar con otros grupos hidroxilos libres. No se observaron bandas típicas de los grupos OH del diol por lo que se considero que existió reacción entre el PEG 1500 y el MDI en exceso. En el Pre-12 y Pre-14, no se observó la vibración CH_2 debido a la poca intensidad que presentaban [7].

Tabla 3. Vibraciones características de los pre-polímeros detectadas en FTIR.

GRUPO FUNCIONAL	ν (N-H)	ν (C-H) en CH ₂	ν (N=C=O)	ν C=O en uretano asociado	ν (C=C) en anillo aromático	ν (C-N) + δ (N-H)
PRE – 8	3318	2890	2258	1712	1600	1510
PRE – 10	3318	2885	2258	1716	1596	1510
PRE – 12	3253	-----	2258	1716	1596	1510
PRE – 14	3320	-----	2258	1716	1596	1510

El espectro de RMN protónico mostró nueve tipos de protones químicamente diferentes, los cuales se muestran en la Figura 2.

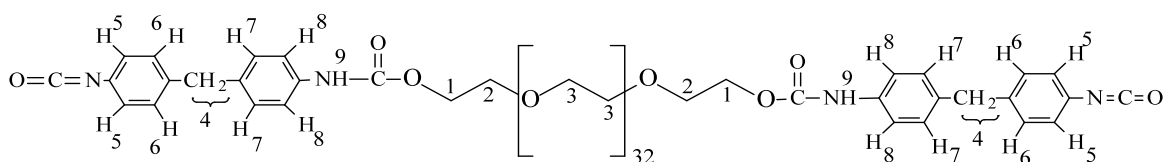


Figura 2. Espectro de RMN protónico.

En la Tabla 4 se presentan los corrimientos químicos de los hidrógenos de cada uno de los pre-polímeros obtenidos. A pesar de la complejidad del pre-polímero las señales asignadas corroboraron la estructura propuesta (Figura 3). La señal acampanada, característica de los protones unidos a heteroátomos, en el entorno de 7,9 – 8 ppm correspondió a los grupos aminos presentes en el compuesto, esta señal confirmó la reacción propuesta entre los grupos hidroxilos del PEG1500 y los grupos isocyanatos del MDI, así como lo observado en los espectros IR de los pre-polímeros en los cuales se apreció la señal de estiramiento N–H. En la región aromática del pre-polímero (6,9 -7,3 ppm) se observó una mayor complejidad, debido a la pérdida de la simetría de los protones aromáticos, comparados con el MDI. El espectro de RMN-¹³C mostró un total de 14 señales los cuales estuvieron en correspondencia con la estructura propuesta para el compuesto. En la Tabla 5, se resumen los corrimientos de acuerdo a la estructura (Figura 4). En todos los pre-polímeros, se observaron las señales del metileno, correspondientes a la estructura del MDI entre 40,6 - 41,6 ppm, mientras que las señales características de los carbonos del PEG se localizaron en el entorno de 64,0 – 70,4 ppm, además, la zona aromática se extiende entre 118-139 ppm. Finalmente, se detectaron dos señales correspondientes a carbonilo (C4 y C14) alrededor de 153 y 127 ppm, respectivamente.

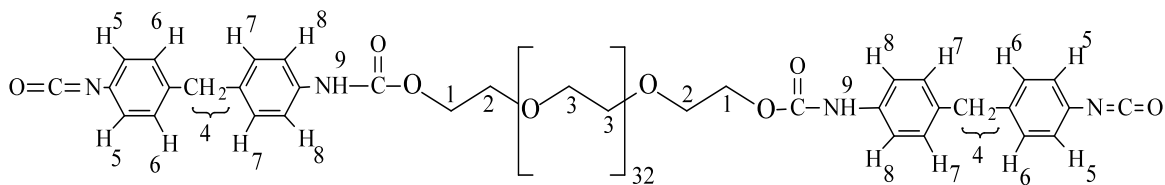


Figura 3.- Estructura propuesta del pre-polímero

Tabla 4 .Corrimientos químicos de los pre-polímeros en RMN ¹H

HIDRÓGENOS	PRE-8 (ppm)	PRE-10 (ppm)	PRE-12 (ppm)	PRE-14 (ppm)
1	3,59	3,58	3,60	3,59
2*	3,6	3,60	3,61	3,68
3*	3,84	3,86	3,84	3,85
4	3,87	3,92	3,87	3,92
5*	6,95	6,96	6,97	6,9
7*	6,97	7,00	7,07	7,02
6*	7,04	7,03	7,26	7,04
8*	7,3	7,06	7,3	7,06
9	7,97	7,92	7,92	8.0
* Protones intercambiables.				

Tabla 5. Corrimientos químicos de los pre-polímeros por RMN¹³C

CARBONO	PRE-8 (ppm)	PRE-10 (ppm)	PRE-12 (ppm)	PRE-14 (ppm)
9	41,65	40,8	40,6	40,8
1	64,77	64,0	69,9	69,3
2	70,23	69,2	70,2	70,2
3	70,28	70,3	70,4	70,3
8	118,1	118,6	118,7	118,7
7*	122,4	123,64	124,4	123,9
6*	122,6	123,9	124,3	124,5
10	126,2	125,3	125,4	125,7
14	127,9	127,0	127,2	127,2
11*	129,2	128,1	128,4	129
5*	129,7	128,7	128,7	129,1
12*	129,9	128,9	129,0	129,3
13*	138,7	136,8	136,8	137,4

* Carbonos intercambiables.

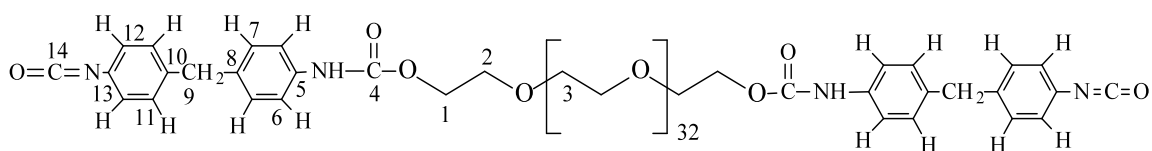


Figura 4.- Estructura del pre-polímero propuesta.

Conclusiones

Se sintetizaron 4 pre-polímeros con valores de isocianato libre entre 7-15%. Fue posible estudiar la relación entre la viscosidad y el porcentaje de isocianato libre, observándose una relación inversamente proporcional. También, se detectaron las bandas de grupo carbonilo del PU en los pre-polímeros sintetizados y se apreció la correspondencia estructural en los pre-polímeros obtenidos. Además, los estudios por espectroscopia de RMN ¹H y ¹³C confirmaron que existió reacción entre el polietilenglicol y el diisocianato empleando. Finalmente, mediante FTIR se detectaron los grupos funcionales de los diferentes pre-polímeros.

Referencias

1. A Daniel-da-Silva, J Bordado, J Martín-Martínez, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 107, 700–709
2. N Sheikh, A Katbab, H Mirzadeh, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2000, 20: 299-304
3. J Cardoso-Valadares, PhD.ICIDCA. 2006.
4. ASTM D 2572. Determinación del porcentaje de NCO libre. Norma Americana . 1985.
5. I Valente, MC Instituto Superior Técnico de Lisboa. 2007.
6. A Bermello y G Mierer, *Revista Cuba Azúcar*, 2003, XXXII(3), 39-44
7. N Colthup, H Lawrence, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. 2nd Ed. United Kingdom Ed. 1975, 6, 235-279

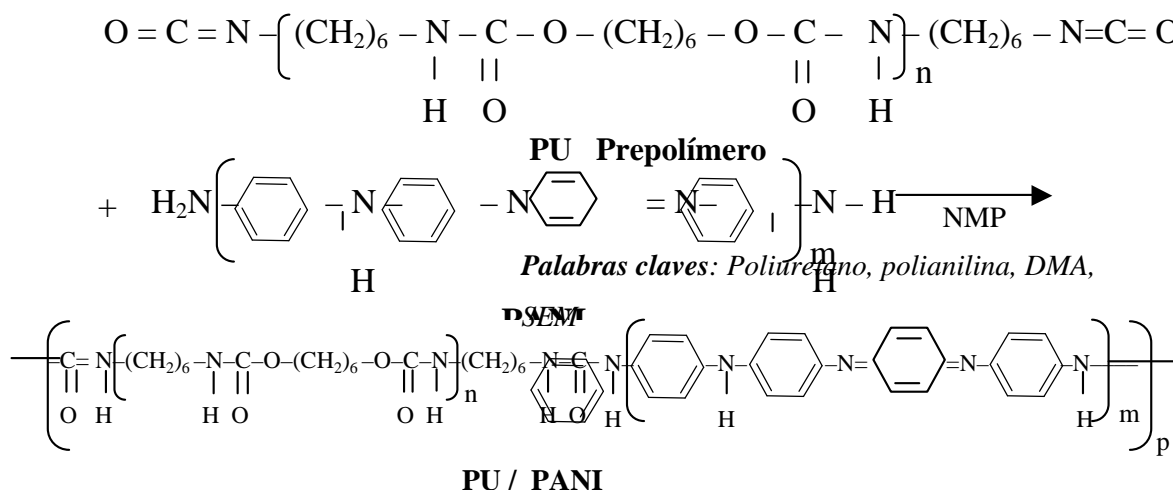
**ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO Y MICROSCOPIA
ELECTRONICA DE BARRIDO DE IPN'S DE
POLIURETANO/POLIANILINA (PU/PANI)**

N A Rangel-Vázquez^{1,2*}; R Salgado-Delgado²; E García-Hernández²; A M Mendoza-Martínez³.

1. Departamento de Metalmecánica del Instituto Tecnológico de Querétaro. Avenida Tecnológico Esq. Mariano Escobedo S/N, Col. Centro, CP 76000, Querétaro, Querétaro, México. norma_rangel79@yahoo.com.mx.
2. División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Zacatepec. Calzada Instituto Tecnológico Num. 27, Col. Ampliación Plan de Ayala, CP. 62780 Zacatepec, Morelos, México. renesalgado@hotmail.com, eddgarcia@hotmail.com
3. División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Juventino Rosas y Jesús Urueta S/N, Col. Los Mangos, CP. 89440, Ciudad Madero, Tamaulipas, México. amendoza_00@yahoo.com.mx

Resumen

Se sintetizaron tres IPN's de relaciones 90/10, 80/20 y 70/30, de poliuretano/polianilina (PU/PANI), respectivamente (figura 1). Los análisis de DMA determinaron que la T_g atribuida al PU presento un desplazamiento de 5 °C con respecto a la relación 90/10 debido al incremento de la PANI en la estructura del material, además se apreció la T_m del PU a 30 °C, también existió un pequeño hombro a 120 °C asignado a la T_g de la PANI, el desplazamiento de 10 °C con respecto a la PANI pura fue debido al entrecruzamiento de los materiales, también, las transición beta (β) localizada a -80 y -60 °C y β' a -25 °C la cual se observó como un pequeño hombro, en donde la intensidad de los picos se atribuyó a la presencia de los anillos aromáticos y/o la vibración de las moléculas de agua y NMP de la cadena polimérica. Además, los resultados de MEB indicaron que la relación (a) 90/10 la estructura del material es más compacta, es decir, las celdas son cerradas en comparación con las relaciones (b) 80/20 y 70/30 en donde las celdas son abiertas. En la relación 90/10 de PU/PANI, se apreció que presentó semejantes características que los polímeros individuales, atribuido a una mayor presencia de la matriz de PU.



Introducción

Un concepto de IPN's, es la combinación de dos polímeros, en forma de red, de las cuales al menos uno de ellos es sintetizado y/o entrecruzado en presencia del otro sin ningún tipo de enlace covalente entre ellos. Las IPN's, se originan cuando dos polímeros que son incompatibles se entrelazan en condiciones en las que sí son compatibles de manera que un polímero lineal queda atrapado en la red de otro polímero [1-2]. De los muchos polímeros intrínsecamente conductores, ej. poliacetileno, polipirrol, politiofeno, la polianilina (PANI) es de gran importancia por presentar una amplia gama de aplicaciones, consecuencia de su estabilidad química y propiedades eléctricas, las cuáles pueden alterarse modificando el estado de oxidación de la cadena principal y/o mediante reacciones de protonación y deprotonación de la cadena [3]. Un aumento del grado de entrecruzamiento en una muestra, es causa de que el material sea amorfo, más rígido, con mayores módulos, reduciendo su elongación y el hinchamiento por disolventes, así como incrementar la temperatura de transición vítrea [4]. Es precisamente, la naturaleza de la interfase la que se ha utilizado para hacer una clasificación general de estos nuevos materiales atendiendo a la naturaleza de la interacción entre los componentes que forman dichos materiales (PU y PANI) se hace factible el diseño de nuevos materiales híbridos orgánico-inorgánicos que satisfagan importantes aplicaciones [5-6].

Sección Experimental

2.1. Síntesis de materiales de PU/PANI. La síntesis fue realizada a través de la reacción entre las cadenas de PU mediante los grupos NCO y la PANI disuelta en el NMP, donde la concentración máxima de PANI fue de 30% m/m, con un tiempo de reacción de 24 h. Posteriormente, los materiales fueron dopados mediante ácido alcanforsulfónico (CSA) (10, 20, 30 y 40%, respectivamente). Finalmente, al término de la reacción, el producto obtenido fue vertido en placas de teflón y curados a una temperatura de 72 °C [7].

2.2. Análisis dinámico mecánico (DMA). Las pruebas del DMA se realizaron en un equipo DMA 2980 marca TA Instruments, en el modo multifrecuencia utilizando una mordaza Dual Cantilever de 35 mm y las dimensiones de las muestras fueron de 35 mm de largo, 15 mm de ancho y 5 mm de espesor. La rampa de calentamiento fue de 5 °C/min con una frecuencia de 1 Hz [8].

2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM). El equipo utilizado para el análisis microestructural de las muestras fue un microscopio electrónico marca Joel JSV 5800LV. El voltaje de aceleración fue de 15 kV [9].

Resultados y Discusión

En la figura 1 (a) se observó el termograma de la IPN con la relación 90/10 de PU/PANI, en donde se apreció que la T_g atribuida al PU no presentó desplazamiento con respecto al polímero puro debido a que se localizó a -100 °C, mientras que las relajaciones características del enlace CH₂ de la PANI se localizaron en temperaturas menores a 0 °C.

Además, a 30 °C apareció un cambio en la pendiente atribuido a la temperatura de fusión del PU presente en la red. Finalmente, la transición β' se localizó a -25 °C la cual se observó como un cambio en la pendiente debido a la presencia de los anillos aromáticos y/o la vibración de las moléculas de agua y NMP de la cadena polimérica [10]. En la figura 1 (b) se observó el termograma de la IPN con la relación 80/20 de PU/PANI, en donde se mostró que la T_g atribuida al PU presenta un desplazamiento de 5 °C con respecto a la relación 90/10 debido al incremento de la PANI en la estructura de la red, además se apreció la T_m del PU a 30 °C, también existe un pequeño hombro a 120 °C asignado a la T_g de la PANI, el desplazamiento de 10 °C con respecto a la PANI pura fue debido al entrecruzamiento del PU y PAN, además, las transición beta (β) fueron localizadas a -80 y -60 °C y β' a -25 °C las cuales se observaron nuevamente como un pequeño hombro [10]. En la figura 2 correspondiente a la relación 70/30 de PU/PANI de los módulos de almacenamiento y pérdida, respectivamente, se apreciaron tres relajaciones debido a (1) la T_g del PU a -50 °C atribuidas a las interacciones de las estructura de PU/PANI, (2) la presencia de un hombro a 110 °C asignado a la T_g de la PANI, el desplazamiento de 10 °C con respecto a la PANI pura debido al entrecruzamiento de los materiales, (3) la aparición de una relajación a 50 °C ocasionada por las formación de la interfase entre el PU y la PANI.

En las figuras 3 y 4 se aprecian las microfotografías a 4000X de las IPN's de PU/PANI en donde se mostró que la relación (a) 90/10 la estructura del material es más compacta, es decir, las celdas son cerradas en comparación con las relaciones (b) 80/20 y 70/30 en donde las celdas son abiertas. En la relación 90/10 de PU/PANI, se observó que presentaron semejantes características que los polímeros individuales, atribuido a una mayor presencia de la matriz de PU [8,11].

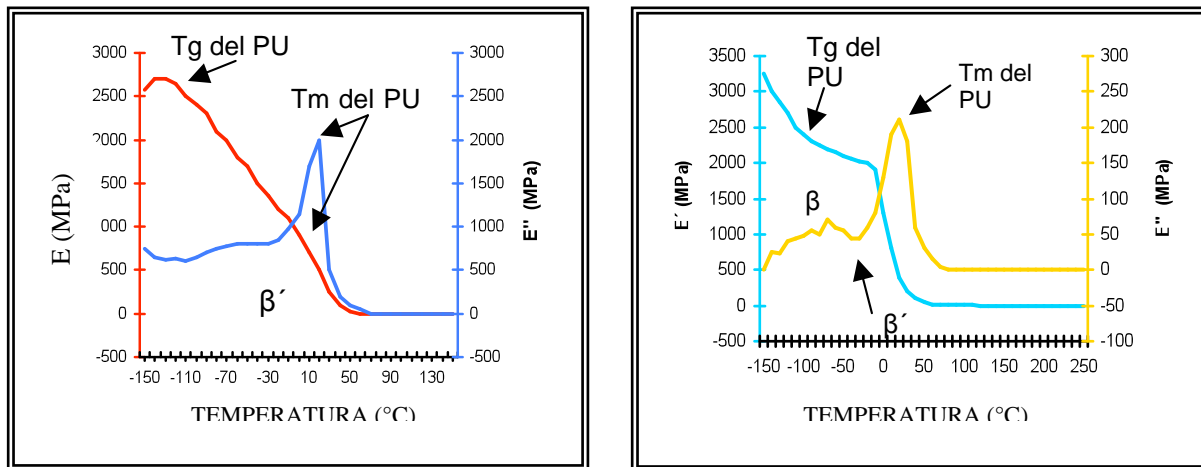


Figura 1.- Termograma de la relación (a) 90/10 y (b) 80/20 de PU/PANI respectivamente.

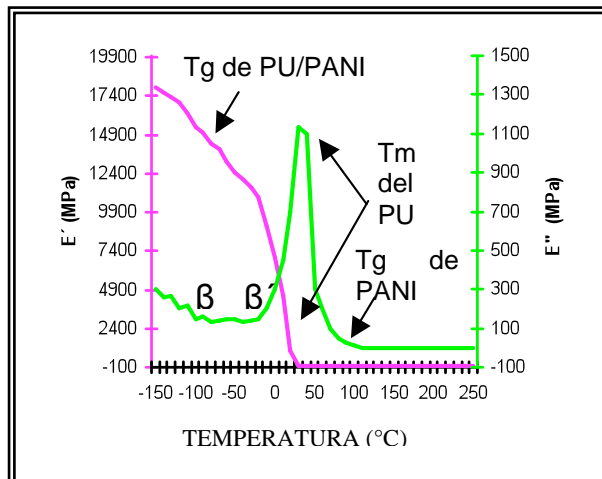


Figura 2.- Termograma de la relación 70/30 de PU/PANI respectivamente

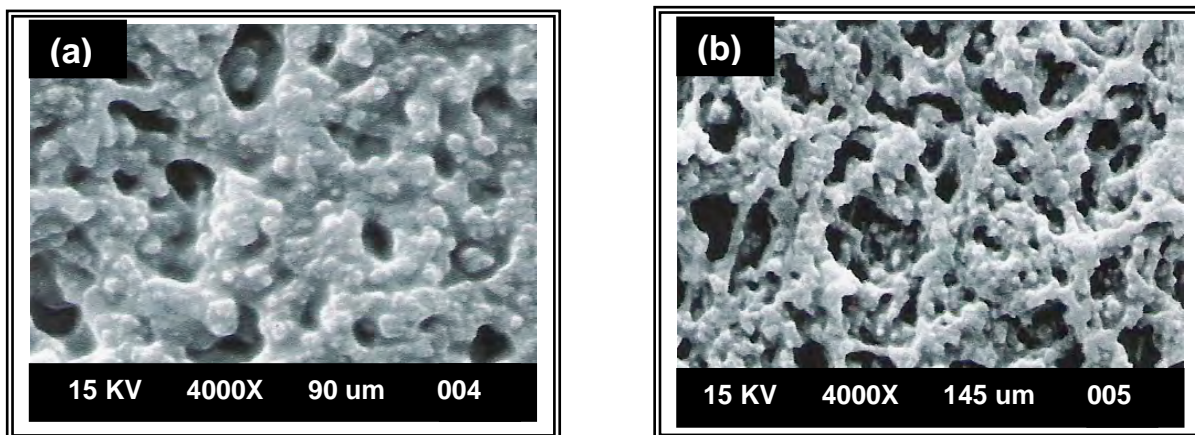


Figura 3.- Micrografía electrónica de barrido realizadas a 4000X de las relaciones 90/10 y (b) 80/20 de las IPN's de PU/PANI, respectivamente.

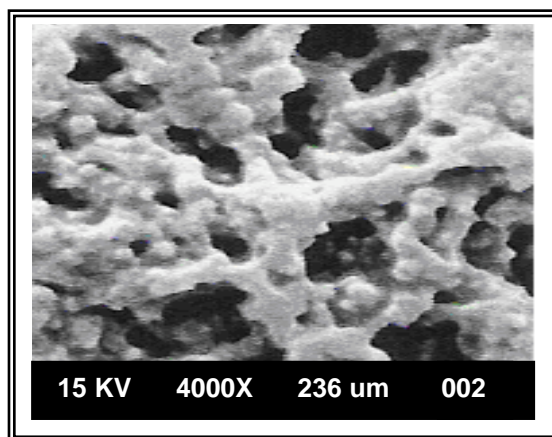


Figura 4.- Micrografía electrónica de barrido realizadas a 4000X de la relación 70/30 de la IPN's de PU/PANI

Conclusiones

En este trabajo se determinó que los grupos isocianatos del pre-polímero de PU reaccionan con los grupos amina de la PANI para generar las diferentes IPN de PU/PANI, además, se apreciaron tres relajaciones debido a (1) la T_g del PU a $-50\text{ }^\circ\text{C}$ atribuidas a las interacciones de la estructura de PU/PANI, (2) la presencia de un hombro a $110\text{ }^\circ\text{C}$ asignado a la T_g de la PANI, el desplazamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}$ con respecto a la PANI pura generando el entrecruzamiento de los materiales, (3) la aparición de una relajación a $50\text{ }^\circ\text{C}$ ocasionada por las formación de la interfase entre el PU y la PANI.

Agradecimientos

A la DGEST por el financiamiento otorgado, al Departamento de Metalmecánica del Instituto Tecnológico de Querétaro, a la División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Zacatepec y del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, por todas las facilidades otorgadas en la investigación.

Referencias

- [1] N Parizel, G Meyer, G Weill, *Morphologies Of Semi And Full Interpenetrating Polymer Networks By Nuclear Magnetic Resonance Relaxation Times*, Elsevier Science Ltd., France, 1994, 36, 2323 -2330
- [2] V. Olvera, J L Rivera, R C Antonio, A M Mendoza, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 2007, 8(4), 313-322
- [3] A. Mac Diarmid, J Epstein; *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 1989, 88, 317-332
- [4] J Vega-Baudrit, M Sibaja-Ballesteros, M E Hernández-Hernández, P Alvarado-Aguilar; *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 2006, 7(2), 99-112
- [5] J L Oteo, M R Elvira, L Alonso, J Rubio; *Bol. Soc. Esp. Ceram. V*; 2006, 45 [2]; 96-102
- [6] O García, A Costela, I García-Moreno, R Satre; *Revista de Plásticos Modernos*, 2002, 84 (554); 198-210
- [7] P C Rodrigues; PhD Thesis, Universidad de Paraná; Brasil, 2004.
- [8] N A Rangel, PhD, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero-División de Estudios de Posgrado e Investigación, 2007
- [9] J Chen, Y Xu, Y Zheng, L Dai, H Wu; *C. R. Chimie*; 2008, 11; 84-89
- [10] M N Kalasad, M A Gadyal, R K Hiremath, I I Mohamed, B G Mulimani, I M Khazi, K S Anantha, M K Rabinal; *Composites Science and Technology*; 2008, 1(2);1-25
- [11] D P Ucheyne, W Raemdonck, J C Heughebaert and M Heughebaert; *Biomaterials*; 1986, 7; 97-104

EFFECTO DEL pH EN LA LIBERACIÓN CONTROLADA DE TEOFILINA A PARTIR DE HIDROGELES DE REDES IINTERPENETRADAS FORMADAS POR POLI(ACRILAMIDA) Y POLI(ÁCIDO- γ -GLUTÁMICO) .

D Real-Felix¹; D E Rodríguez-Félix²; M Castillo-Ortega².

1. Programa de Posgrado en Ciencia de los Materiales de la Universidad de Sonora, Rosales y Colosio S/N, Col. Centro, C.P. 83000, Hermosillo, Sonora, México. denissereal@gmail.com
2. Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora, Rosales y Colosio S/N, Col. Centro, C.P. 83000, Hermosillo, Sonora, México. dora@polimeros.uson.mx, monicac@guaymas.uson.mx

Resumen

Tomando en consideración las buenas propiedades de hinchamiento de la poliacrilamida, así como las propiedades de biodegradabilidad y biocompatibilidad del biopolímero poli(ácido- γ -glutámico) obtenido mediante el cultivo de la bacteria *Bacillus licheniformis*; se llevó a cabo la preparación de hidrogeles de redes interpenetradas (IPNs) de PAAm/ γ -PGA con diferentes proporciones molares para analizar el efecto de la composición de las IPNs sobre la cinética de liberación de teofilina, fármaco ampliamente utilizado en el tratamiento del asma bronquial, el cual en los últimos 15 años ha tenido gran atención en el desarrollo de sistemas de liberación controlada, con la finalidad de disminuir los efectos tóxicos y mejorar la eficiencia terapéutica del fármaco.

Los hidrogeles también son llamados “materiales inteligentes”, por su sensibilidad ante diferentes cambios ambientales, tales como el pH. En este trabajo se analizó el efecto del pH en la cinética de liberación de teofilina a partir de las IPNs, debido a la importancia de este factor en sistemas fisiológicos, biológicos y químicos. Se hicieron dos determinaciones, a pH 3 y a pH 7.4, la concentración de fármaco liberada se determinó mediante espectroscopía de UV-vis, extrapolando los valores de absorbancia en una curva de calibración previamente realizada. El estudio mostró un aumento en la liberación de teofilina al paso del tiempo al igual que se presentó un aumento al incrementar el pH a 7.4. El estudio también mostró un aumento en la liberación, en los hidrogeles donde la cantidad de γ -PGA dentro de las IPNs era mayor.

Introducción

Desde finales del siglo XIX y especialmente a lo largo del siglo XX, ha habido un gran incremento en el número y variedad de los polímeros, en sus propiedades y aplicaciones, consiguiéndose desarrollar materiales de gran importancia en la ingeniería. La tecnología médica no ha estado alejada de las investigaciones en la búsqueda de materiales con mejores prestaciones y propiedades. Los polímeros de "grado médico" se caracterizan por altos niveles de asepsia, resistencia química y radiológica, y muchas otras propiedades no alcanzables por otros materiales. Se aplican a instrumentos y accesorios médicos (reutilizables o de un solo uso), a material quirúrgico, a prótesis, a trasplantes, liberación controlada de fármacos, etc. ¹

Dentro de los polímeros de gran importancia se encuentran los hidrogeles poliméricos, que suelen definirse como una red tridimensional entrecruzada de polímeros, caracterizados por su extraordinaria capacidad para absorber agua y diferentes fluidos. Esta propiedad de absorber agua les convierte en materiales de enorme interés, sobre todo en la medicina como sistemas de liberación controlada y/o sostenida de principios activos, dispositivos para diagnóstico, sustrato para el cultivo de células, geles para electroforesis, desintoxicantes sanguíneos, membranas para hemodiálisis, sistemas terapéuticos biodegradables, lentes de contacto e implantes².

Los hidrogeles son llamados “materiales inteligentes”, por su sensibilidad ante cambios ambientales tales como pH, temperatura, campos electromagnéticos, fuerza iónica, entre otros, mostrando cambios rápidos de hinchamiento y sinéresis. En particular la mayoría de los trabajos de investigación han estado centrados en el efecto del pH y la temperatura debido a la importancia de estas variables en sistemas fisiológicos, biológicos y químicos³. Además se han combinado las sensibilidades al pH y la temperatura mediante copolimerización de dos monómeros o mediante la formación de redes poliméricas interpenetradas (IPNs). Las IPNs, se definen como la combinación de dos polímeros, en forma de red, de las cuales al menos uno de ellos es sintetizado y/o entrecruzado en presencia del otro sin ningún tipo de enlace covalente entre ellos. Las IPNs se originan cuando dos polímeros que son incompatibles se entrelazan en condiciones en las que si son compatibles de manera que una red polimérica queda atrapada en la red de otro polímero⁴. La finalidad de formar hidrogeles de redes interpenetradas radica en la obtención de un material que presente propiedades de hinchamiento características de los hidrogeles, aunado a mejores propiedades mecánicas y funciones adicionales, resultado de la interacción polímero-polímero⁵⁻⁸.

La poliacrilamida (PAAm) es uno de los principales polímeros estudiados en este tipo de sistemas, debido a que presenta buenas propiedades de hinchamiento, esta constituido por unidades repetitivas de acrilamida⁷⁻⁸. Por otra parte, el poli (ácido- γ -glutámico) (γ PGA), es un biopolímero, producido por bacterias del género *Bacillus*, principalmente de la especie *B.licheniformis* y *B. subtilis*⁹. Los biopolímeros o polímeros naturales, producidos por métodos biológicos, han recibido especial atención en los últimos años, con la finalidad de contribuir en la preservación del ambiente. Estos materiales tienen la capacidad de ser biocompatibles y de degradarse cierto tiempo después de ser introducidos en el organismo dando lugar a productos que no son tóxicos, que pueden ser eliminados o metabolizados¹.

Una de las aplicaciones más importantes de las IPNs constituidas por polímeros naturales se encuentra la liberación controlada de fármacos⁴. La tecnología de liberación controlada surgió durante la década de los ochenta como una alternativa de los sistemas de liberación tradicionales, con la finalidad de crear un medio en el cual se obtenga una respuesta óptima, con efectos secundarios mínimos y una eficacia prolongada en el organismo^{2,12}. La teofilina es uno de los fármacos que en los últimos 15 años ha tenido atención en el mundo para el desarrollo de medicamentos de liberación controlada¹³. La teofilina es un fármaco ampliamente utilizado en el tratamiento del asma bronquial tanto en crisis agudas, como en el manejo del asma crónico^{10,11}. Cuando la teofilina se administra en solución o en formas sólidas orales de liberación no sostenida, la absorción se lleva a cabo de forma rápida, lo que produce grandes fluctuaciones en la concentración plasmática del fármaco, incluso

cuando se utiliza en intervalos posológicos cortos. Estas fluctuaciones en la concentración plasmática pueden asociarse a variaciones en la respuesta clínica y a efectos secundarios producidos por el fármaco¹².

En un intento de solventar este problema y permitir intervalos de dosificación mayores se han introducido formulaciones de liberación controlada que prolongan el tiempo de absorción de la teofilina administrada. Tales formulaciones tienen importantes ventajas clínicas y permiten aumentar la eficiencia terapéutica, ya que disminuyen la toxicidad y mejoran el cumplimiento de la prescripción por los pacientes al hacer más cómodo el régimen posológico^{12,14}.

Sección Experimental

El poli(ácido- γ -glutámico) se obtuvo mediante la inoculación de la bacteria *Bacillus licheniformis* en un medio de cultivo que contenía los nutrientes necesarios para el cultivo de esta bacteria y la producción del polímero. El medio de cultivo se preparó de acuerdo al método reportado por D. Gonzales y col¹⁸. El medio de cultivo inoculado se incubó a 37°C durante 96 horas manteniendo agitación mecánica de 300 rpm. Posteriormente, el paquete celular se separó mediante centrifugación a 15,000 rpm durante 30 min. La purificación del γ -PGA se llevó a cabo mediante el proceso de diálisis en agua deionizada con pH 3, durante 16 horas con cambio de agua cada cuatro horas. Se utilizaron tubos de diálisis con capacidad de purificación de moléculas con masa molecular mayor a 12,000 g/mol. Posteriormente, el polímero puro se sometió a centrifugación a 15,000 rpm para precipitar las impurezas restantes. El γ -PGA presente en el sobrenadante se secó mediante liofilización y se pesó para ver el rendimiento de γ -PGA.

La elaboración de las IPNs de PAAm- γ -PGA, se realizó utilizando el método secuencial descrito por D. Klempner¹⁹. De esta manera, primeramente se llevó a cabo la síntesis del hidrogel γ -PGA disuelto en di-metil-sulfóxido (DMSO), y la PAAm se obtuvo a partir de una solución patrón de acrilamida al 30%, el entrecruzamiento del γ -PGA se realizó utilizando dibromopentano, como dihalogenoalcano, en presencia de Na₂HCO₃, mediante una reacción de esterificación, con base al método reportado por D. González y col¹⁸. Posteriormente éste hidrogel se hinchó en una solución patrón de acrilamida (AAm) al 30%, compuesta por 29g de acrilamida y 1g de bisacrilamida disueltos en 100 ml de agua deionizada, una solución de persulfato de amonio (PSA) al 10% (w/v) (iniciador); y N, N, N, N- tetrametilendiamina (TEMED) (catalizador). Los hidrogeles de IPNs se lavaron en agua deionizada y se secaron mediante liofilización para su posterior caracterización.

Los hidrogeles secos se sumergieron en 20 ml de solución acuosa (pH 7) de teofilina 1M durante 24 horas para obtener la absorción completa de la solución. Los hidrogeles cargados con teofilina se congelaron y se sometieron a liofilización por un tiempo de 48 horas, con la finalidad de extraer el disolvente. Los hidrogeles cargados y secos se cortaron, obteniendo dimensiones de 2.4 cm de diámetro y 0.3 cm de espesor, éstas se sumergieron en solución buffer con pH correspondiente a 3 y 7.4. A intervalos de 10 minutos se tomaron

alícuotas de 0.05 ml del medio de liberación y se llevaron a un volumen final de 3 ml para su medición, se determinó la concentración de teofilina mediante espectroscopía UV-Vis con base en los valores de absorbancia a 272.54 nm. Los valores de absorbancia obtenidos se intrapolaron en una curva de calibración de teofilina previamente elaborada para conocer la cantidad de teofilina liberada en los diferentes tiempos analizados.

Resultados y Discusión

La producción del γ -PGA se llevó a cabo utilizando las condiciones descritas en la parte experimental. Se obtuvo un rendimiento promedio de producción de polímero crudo correspondiente a 15 g por litro de medio de cultivo. El γ -PGA crudo se purificó mediante diálisis, donde se obtuvo un porcentaje de rendimiento correspondiente a 67.3 %, el polímero obtenido del proceso de diálisis es conocido como γ -PGA puro.

Se sintetizaron hidrogeles de IPNs formadas de PAAm/ γ PGA con composiciones de 100/0, 90/10, 80/20 y 0/100. En la Figura 1, se muestra la gráfica de las cinéticas de liberación de Teofilina en solución buffer a pH 3 utilizando los hidrogeles sintetizados, en esta prueba se estudió el comportamiento de los hidrogeles en la liberación de teofilina a distintos tiempos, y se observó un incremento en la cantidad de teofilina liberada al incrementarse el tiempo de contacto con la solución buffer, de igual manera se observó una mayor liberación de teofilina relacionado con el incremento del contenido de γ -PGA dentro del hidrogel.

Por otra parte, en la gráfica de la Figura 2, se muestran las cinéticas de liberación de teofilina correspondiente a cada uno de los hidrogeles analizados, donde se utilizó como medio de liberación solución buffer con pH 7.4, en esta prueba se encontró un comportamiento similar al obtenido en el estudio anterior donde se utilizó como medio de liberación solución buffer con pH 3. Los hidrogeles presentaron un incremento en la liberación del fármaco en relación al incremento del tiempo de contacto con el medio y con el contenido de γ -PGA.

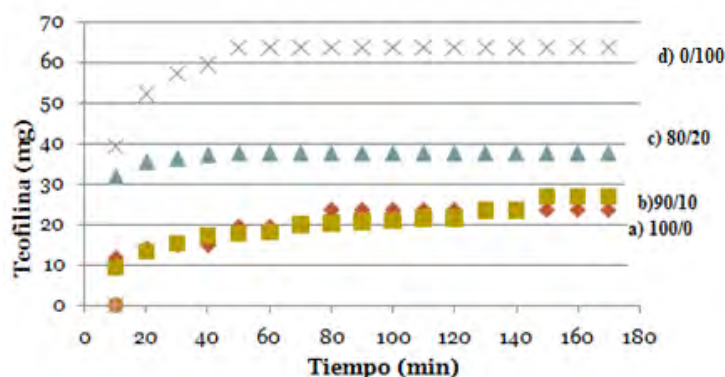


Figura 1. Cinéticas de liberación de teofilina en solución en buffer con pH 3, correspondientes a hidrogeles de IPNs con distinta composición PAAm/ γ -PGA, a) 100/0, b) 90/10, c) 80/20 y d) 0/100

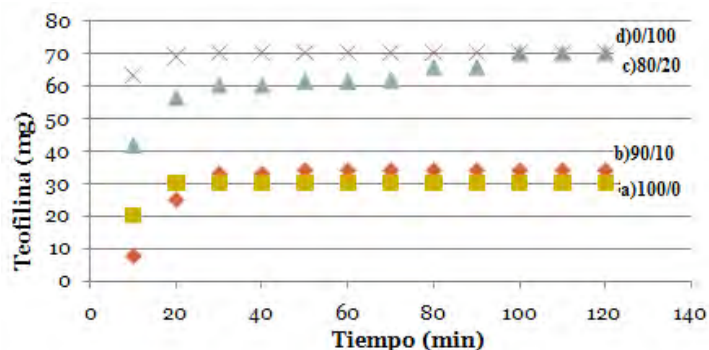


Figura 2. Cinéticas de liberación de teofilina en solución en buffer con pH 7.4, correspondientes a hidrogel de IPNs con distinta composición PAAm/ γ -PGA, a) 100/0, b) 90/10, c) 80/20 y d) 0/100

Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos, se deduce que la liberación de teofilina se incrementó con el tiempo de contacto con el medio de liberación, con el contenido de γ -PGA en los hidrogel atribuido a su alto carácter hidrofílico, y con el incremento de pH del medio de liberación, esto último favorece la eficiencia del fármaco debido a que en el intestino se encuentra un pH de 7.4 y es conveniente que sea en este lugar donde se libere la mayor cantidad de fármaco, ya que es donde se presenta la mayor absorción.

Agradecimientos

Especialmente al Departamento de Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora por el apoyo en la realización de este trabajo de investigación

Referencias

1. I. A. Katime, *Los materiales inteligentes de este milenio. Los hidrogel macromoleculares: Síntesis, propiedades y aplicaciones*. Ed. Universidad del País Vasco (2004).
2. J. L. Escobar; D. M. García; *R. Ibero. Polim.* 2003, 3/3, 1-25
3. D. García, Congreso de la sociedad Cubana de Bioingeniería, 2003.
4. M. A. Gómez; J. L. Rivera, *R. Ibero. Polim.* 2007, 8/5, 363-373.

5. H. S. Shin; S. Y. Kim, *J. Polym. Sci.* 1998, 66/3, 479-486.
6. J. Byun; Y. M. Lee, *J. Polym. Sci.* 1996, 61, 697-702.
7. L. Liang; E. Ruckenstein, *J. Membrane Sci.* 1995, 106, 167-182.
8. T. Aoki; M. Kawashima, *Macromolecules* 1994, 27, 947-952.
9. H. Guan-Hei, H. Tong-Ing, *J. Chin. Chem. Society*, 2006, 53, 1363-1384.
10. G. Covarrubias, *Teofilina en asma, Alergia e Inmulo. Pediatr.* 1997.
11. S. L. Gisbert, *Toxicidad por teofilina: Evolución y tratamiento en 2 casos clínicos de intoxicación aguda*, Farm. Hosp. 1997.
12. V. Sáez; E. Hernández, *R. Ibero. Polím.* 2003, 4/2, 111-222.
13. L. F. Ponce D' León; L. A. Oviedo, *R. Col. Cienc. Quím. Farm.* 2005, 24/2, 126-139.
14. R. A. Gross, *Biotechnological Polymers: Medical Pharmaceutical and Industrial Applications*, Ed. Technomic Publishing Co., 1993.
15. M. J. Caultfield; G. G. Qiao, *Chem. R.* 2002, 102, 3067-3083.
16. M. Kambourova; M. Tangney, *Ap. Environmental Microb.* 2001, 67/2, 1007-1007.
17. M. Kunioka; A. Goto, *Ap. Microb. Biotech.* 1994, 40, 867-8782.
18. D. González; F. Fan, *J. Polym. Sci.* 1996, A-31, 2019-2027.
19. D. Klemper; H. L. Frison, *J. Polym. Sci.* 1970, A-2 8, 921-935.

PREPARACIÓN POR ELECTROHILADO Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS FIBROSAS POLIMÉRICAS.

A. L. Nájera-Luna¹, M. M. Castillo-Ortega¹, F. Rodríguez¹, J. Romero-García² y P. J. Herrera³.

¹Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora. BLVD. Luis Encinas y Rosales S/N Col. Centro, CP 83000, Hermosillo, Sonora, México - alma_lety@correo.uson.mx; ²Departamento de Materiales Avanzado del Centro de Investigación en Química Aplicada, jromero@ciqa.mx; ³Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán, pherrera@cicy.mx.

Resumen

Electrohilado es un método ampliamente utilizado para producir fibras de polímeros con diámetros en el rango de nanómetros a micrómetros. La técnica implica el uso de un potencial eléctrico alto al final de la aguja que contiene una solución polimérica, causando una inestabilidad sobre la superficie de la solución, al superarse la tensión superficial, se expulsa un hilo depositándose en el colector, el cual es conectado a un electrodo negativo, formando una membrana fibrosa.

Las nanofibras pueden ser utilizadas para muchas aplicaciones tales como: polietileno, aplicado en ingeniería de tejidos y liberación controlada de fármacos, polivinilpirrolidona, usado en microencapsulación y liberación controlada de medicamentos, polimetacrilato de metilo, empleado para la obtención de nanofibras electroconductoras, entre muchos otros materiales.

En este trabajo se presentará la preparación de membranas fibrosas de acetato de celulosa (AC) y polivinilpirrolidona (PVP) utilizando el método de electrohilado. Se encontraron sistemáticamente las condiciones óptimas para la preparación de las membranas fibrosas de AC y PVP, variando: la concentración de las soluciones, el solvente, la velocidad de flujo, la distancia entre electrodos y el voltaje. La morfología de las membranas fibrosas fue evaluada por microscopía electrónica de barrido (SEM) y se caracterizaron térmicamente.

Introducción

Electrohilado es una técnica ampliamente utilizada en los últimos años, para producir fibras de polímeros con diámetros en escala de nanómetros a micrómetros.

Han sido reportadas un gran número de aplicaciones utilizando diferentes materiales. Incluyendo nylon, utilizado para la obtención de fibras ultrafinas uniformes [1], polietileno aplicado en la ingeniería de tejidos y materiales biomédicos [2], seda para su uso en la biomedicina y la ingeniería de tejidos [3], polimetacrilato de metilo para la obtención de nanofibras electroconductoras [4], poliacrilonitrilo para la obtención de micro-nanotubos con uso potencial en el almacenamiento de hidrógeno, la adhesión de plaquetas, baterías de litio [5], celulosa con aplicaciones en biomateriales y membranas para la purificación de anticuerpos [6], polialcohol vinílico, utilizados en la ingeniería de tejidos, materiales biomédicos, bactericidas y en estudios en el efecto de la polaridad, dispositivos electrónicos y sensores de gas [7] entre otros materiales.

El proceso de electrohilado implica el uso de un potencial eléctrico alto al final de la aguja que contiene una solución polimérica, causando una inestabilidad sobre la superficie de la

solución, al superarse la tensión superficial, se expulsa un hilo depositándose en el colector, el cual es conectado a un electrodo negativo, formando una membrana fibrosa [8].

Un material candidato para producir fibras con aplicación en la ingeniería de tejidos, liberación controlada de fármacos y bactericida, es el acetato de celulosa (AC) [9]. Además, el polivinilpirrolidona (PVP) es otro material muy utilizado para desarrollar nanofibras con aplicación en la microencapsulación, liberación controlada de fármacos, sensores químicos y biológicos [10]. El objetivo es investigar las condiciones óptimas para la preparación de las membranas fibrosas de acetato de celulosa y polivinilpirrolidona a través de la técnica de electrohilado.

Sección Experimental

Materiales

Los materiales utilizados son: acetato de celulosa (AC, $M_n = 50.000$), Aldrich. Polivinilpirrolidona (PVP, $M_w = 360.000$), Aldrich. Ácido acético glacial, Sigma. Acetona, Aldrich. Etanol, Aldrich. Todos los reactivos fueron utilizados como se recibieron.

Preparación de membranas fibrosas

Para la preparación de las membranas fibrosas, se estudiaron cinco variables. La concentración de la solución del polímero, disolvente, voltaje, flujo y la distancia entre la aguja y la placa colectora. En el caso de las membranas fibrosas de AC, se utiliza como disolvente una mezcla de acetona-agua, variando la concentración de polímero en el rango de 5 a 10% peso. Para las membranas fibrosas de PVP se utilizó una mezcla etanol-agua, variando la concentración del polímero en el mismo rango que en las de AC.

La solución polimérica se introduce en una jeringa de plástico de 10 ml con una aguja de 0,8 mm de diámetro. Utilizando una bomba de jeringa de marca kd sCientific, se varió la velocidad de flujo en el rango de 0.1-5 ml h⁻¹. Un voltaje alto, en el rango de 10-30 kV, se aplicó a la solución polimérica con una fuente de alimentación de alto voltaje, Spellman, modelo 1000R CZE. Por último, la distancia entre la aguja y la placa colectora se varió en el rango de 5 a 20 cm. Se utilizó una placa colectora de aluminio (10 cm x 10 cm).

Caracterización

La morfología de las membranas fibrosas se evaluaron utilizando un equipo JEOL 5410LV de microscopía electrónica de barrido (SEM), operado a 15 kV. El análisis termogravimétrico (TGA) se llevó a cabo en un equipo SDT 2960 de instrumentos simultáneos DSC-TGA. Se tomaron muestras de aproximadamente de 5 mg, la cual se calentó hasta 600 ° C y se fue enfriando a 10 ° C min⁻¹ con un flujo de nitrógeno (gas de purga) a 20 mL min⁻¹.

Resultados y Discusión

Proceso de electrohilado: condiciones óptimas de preparación.

Las condiciones óptimas para la preparación de membranas fibrosas se describen a continuación. Tanto AC y el PVP se utilizaron a una concentración del 8% en peso. El AC fue disuelto en una solución de acetona: agua, en relación 80:20 en volumen. El PVP se disolvió en una solución de etanol: agua, en relación 85:15 en volumen. La velocidad de flujo para los polímeros fue de 1.5 mL h^{-1} . Se utilizó el mismo valor de voltaje aplicado y la distancia entre la aguja y la placa colectora para ambos polímeros, 15 kV y 15 cm respectivamente. Utilizando estas condiciones experimentales fueron obtenidas las membranas fibrosas de AC y PVP, presentando un color blanco.

Morfología de las membranas fibrosas

Las Figuras 1 y 2 muestran las micrografías SEM de las membranas fibrosas de AC y PVP, respectivamente. La membrana de AC está compuesta de fibras y presentan una morfología con forma similar a un listón con agujeros y algunas porosidades. Las membranas fibrosas de PVP presentan una morfología con fibras cilíndricas, con diámetros que varían desde 1 hasta $3 \mu\text{m}$. Con los dos polímeros, se obtuvieron fibras con diámetros en rango de micrómetros. Los agujeros observados en las membranas fibrosas de AC sugieren su aplicación en procesos de separación.

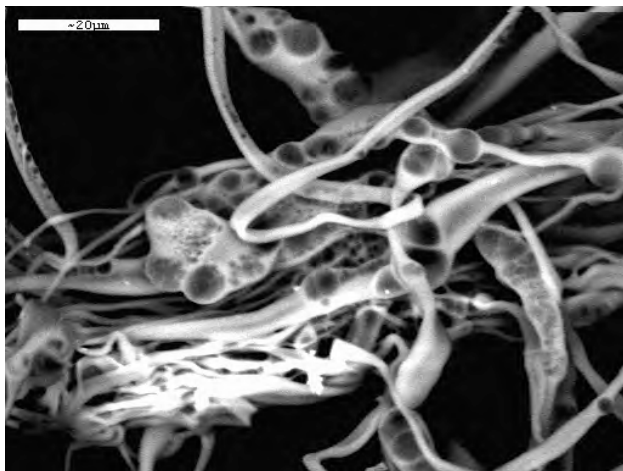


Figura 1. Microfotografía de SEM de una membrana fibrosa AC, 1500x.

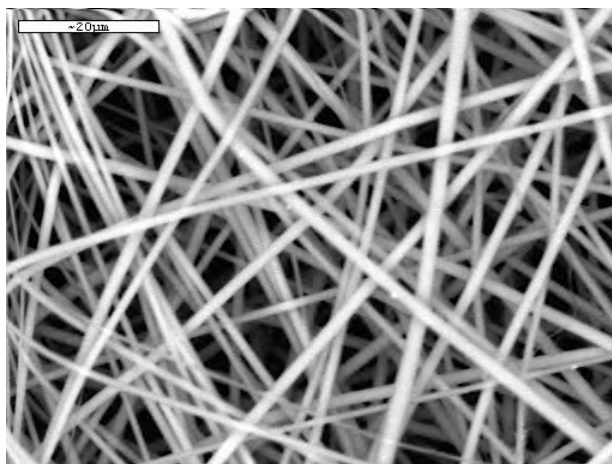


Figura 2. Microfotografía de SEM de una membrana fibrosa PVP, 1500x.

A fin de obtener microtubos de acetato de celulosa y tomando en cuenta la alta solubilidad en el agua del PVP, se hicieron membranas fibrosas compuestas de AC y PVP. Las fibras se trataron de formar con un arreglo para obtener en la parte central PVP, recubiertas con AC, para después lavar las membranas y tratar de difundir el PVP en el agua y así obtener microtubos de AC (AC/PVP/AC). Para realizar el experimento se utilizaron dos jeringas, con agujas de diferentes tamaños. La aguja más larga se conecta a la jeringa que contiene la solución polimérica que se espera en el centro de la fibra y la aguja más corta está conectada a la jeringa que contiene la solución polimérica que se espera encontrar en la superficie de la fibra.

Las fibras se lavaron durante 4 horas, después se dejaron secar a temperatura ambiente durante 12 h. En la Figura 3 se muestran las microfotografías SEM, de las membranas fibrosas compuestas, antes y después del lavado con agua.

En la figura 3 (a) se muestra la existencia de fibras cilíndricas. Después del lavado, la Figura 3 (b), muestra claramente una disminución en el diámetro de la fibra.

Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis de la pérdida de peso con respecto a la temperatura se realizó para cada tipo de membrana fibrosa, a fin de deducir si el PVP se difunde en el agua cuando se realiza el lavado. En las Figuras 4 (a) y 4 (b) se muestra los termogramas de las membranas fibrosas de AC y los PVP, respectivamente. En ambos casos, el primero fue la pérdida de peso significativa a 100 ° C, el cual se atribuye a la pérdida de humedad y disolventes adsorbida en las fibras. La membrana fibrosa de AC mostró una pérdida de peso de 15%, mientras que las membranas fibrosas de PVP muestran un 20%, el cual es mayor debido a la higroscopicidad alta de PVP. En el caso de las membranas fibrosas de AC muestran una

degradación total a los 445 ° C, mientras que las membranas fibrosas de PVP requieren un valor de temperatura para su degradación de 571 ° C.

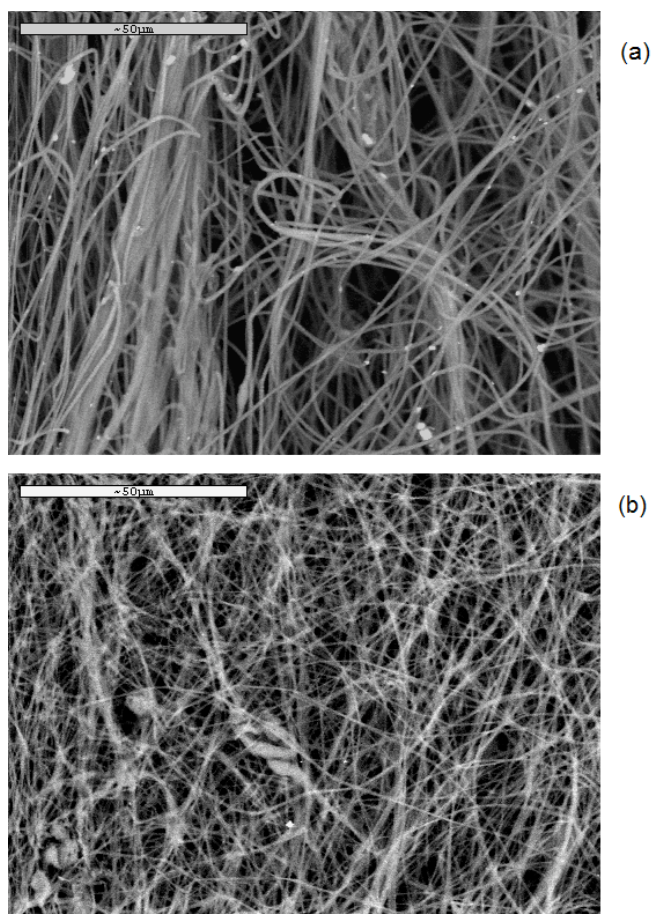


Figura 3. Microfotografías de SEM de la membranas fibrosa compuestas de PVP y AC, que se espera en el centro y en la superficie, respectivamente, AC/PVP/AC (a) antes del lavado, (b) después del lavado, 1000x

En la Figura 5 se muestra una comparación de la estabilidad térmica de las membranas fibrosas compuestas de AC y PVP, (a) antes y (b) después lavarlas con agua. Un termograma de la membrana fibrosa compuesta de AC/PVP/AC se muestra en la Figura 5 (a) en donde se observa una pérdida de peso de 2% a 100 ° C atribuida a la pérdida de la humedad y el disolvente residual, esto es un valor intermedio de la presente en la membrana de AC y PVP (Figura 4). Por último, la degradación total se presenta a 590 ° C, atribuido al PVP.

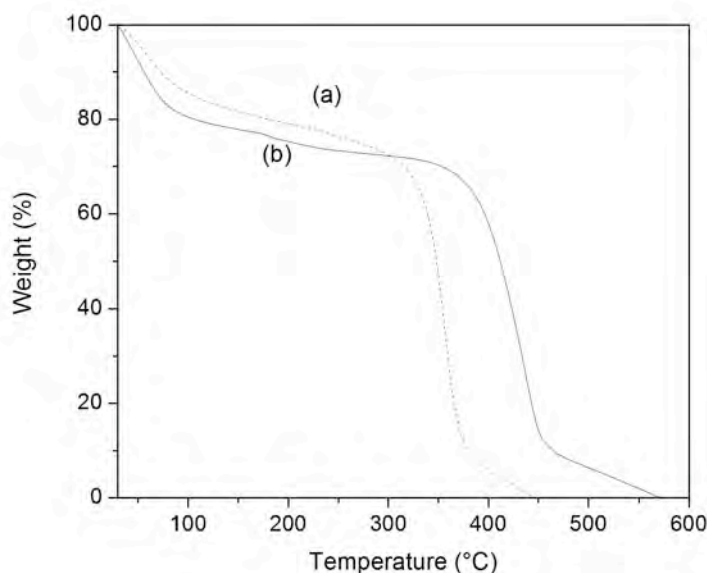


Figura 4. Termogramas de las membranas fibrosas de (a) AC y (b) PVP.

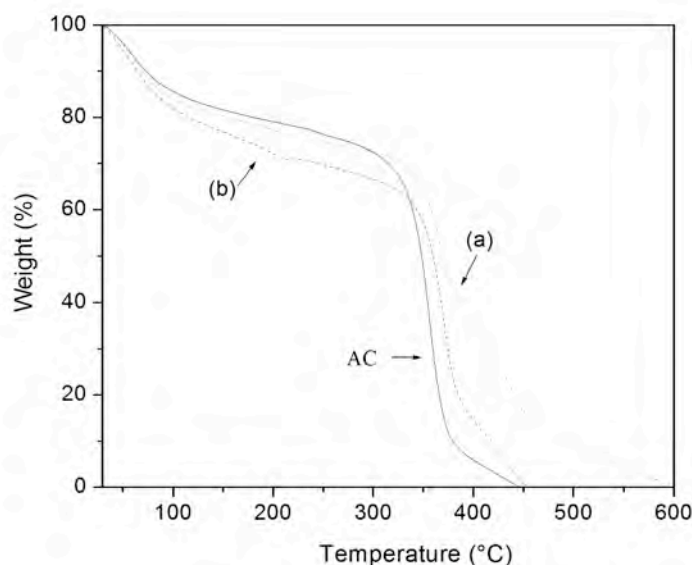


Figura 5. Termogramas de las membranas fibrosas compuestas de AC/PVP/AC, (a) antes y (b) después del lavado con agua.

El termograma de la membrana fibrosa compuesta después de un lavado con agua presenta la degradación total a 450 ° C (Figura 5 (b) presenta la temperatura), lo que indica la ausencia de PVP en la membrana. Este análisis indica que se produce la difusión de PVP al agua cuando se lava la membrana. En el caso de la membrana fibrosa compuesta de AC/PVP/AC, después del lavado, la temperatura de la degradación total, tiende a hacer lo mismo que la de AC (Figura 5), indicando que el PVP se difunde en el agua, al lavarla.

Conclusiones

Las membranas fibrosas de AC y PVP fueron preparadas por el método electrohilado. Por TGA se deduce la difusión del PVP al agua, al momento de lavar la membrana fibrosa compuesta de AC y PVP, debido a que el PVP se encuentra en el centro de la fibra, sugiere la formación de microtubos de AC. Las membranas fibrosas de PVP mostraron una morfología de fibras cilíndricas, mientras que en la membrana fibrosa AC presentaron una morfología similar a un listón, con agujeros y porosidad. El interés en estudiar este tipo de membranas fibrosas es debido a su uso potencial en sistemas de separación, liberación controlada de fármacos, entre muchos otros.

Agradecimientos

F. Rodríguez y A. L. Nájera agradecen a CONACYT, Universidad de Sonora y Centro de Investigación Científica de Yucatán por el apoyo otorgado para la realización del presente trabajo.

Referencias

- [1] Yan, L; Zhengming, H; Yandong, L. *European Polymer Journal*, 2006, 42, 1696-1704.
- [2] Travis, J; Horst, A. *Biomaterials*, 2008, 29, 1989-2006.
- [3] Jingxin, Z; Yaopeng, Z; Huili, X. *Polymer*, 2008, 49, 2880-2885.
- [4] Hong, Dong; Wayne, E; Jones, Jr. *Langmuir*, 2006, 22, 11384-11387.
- [5] Ai-Fu, C; Xiao-Jun, H; Zhen-Gang, W. *Aust. J. Chem.* 2008, 61, 446-454.
- [6] Shanshan, Xu; Jun, Zhang; Aihua, He; Junxing, Li; Hao, Zhang; Charles, Han. *Polymer*, 2008, 49, 2911-2917.
- [7] Youliang Hong; Dongmei Li; Jian Zheng; and Guangtian Zou; *Langmuir*, 2006, 22, 7331-7334.
- [8] Orawan Suwantong; Praneet Opanasopit; Uracha Ruktanonchai; Pitt Supaphol; *Polymer*, 2007, 48, 7546-7557.
- [9] Young Yoon; Hyun Sik Moon; Won Seok Lyoo; Taek Seung Lee; Won Ho Park; *Carbohydrate Polymers*, 2009, 75, 246-250.
- [10] Jesse T. McCann; Manuel Marquez; and Younan Xia; *Nano Lett*, 2006, 6, 12.

EFFECTO DEL PH EN LA LIBERACION CONTROLADA DE AMOXICILINA A PARTIR DE REDES SEMI-INTERPENETRADAS FORMADAS POR POLI (ACRILAMIDA) Y POLI (ACIDO- γ -GLUTAMICO).

C. J. Pérez Martínez¹, D. E. Rodríguez Félix², M. Castillo Ortega².

¹Programa de Posgrado en Ciencia de Materiales del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Apartado Postal 130, Hermosillo, Sonora 83000 México.-
jhoviss_martinez@hotmail.com.

²Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Apartado Postal 130, Hermosillo, Sonora 83000 México-dora@polimeros.uson.mx-monicac@guaymas.uson.mx.

Abstract

Una de las principales aplicaciones de los hidrogeles polimericos es la liberacion controlada de medicamentos, debido a su capacidad de estimulo frente a determinadas condiciones fisiologicas, asi como sus propiedades fisicas tales como grado de hidratación, porosidad y densidad de entrecruzamiento. Los sistemas de redes semi-interpenetradas (semi-IPNs) combinan las propiedades de dos polimeros obteniendo un material con mejores características.

Los hidrogeles de Poli(acrilamida) (PAAm) presentan excelentes propiedades de hinchamiento, y el poli(Acido- γ -glutamico) (γ -PGA), es un biopolimero, producido por especies del genero Bacillus, el cual se obtiene por un metodo biologico lo que le confiere al hidrogel mejores características de biocompatibilidad y biodegradabilidad, una vez obtenido el γ -PGA, se purifica y se lleva a cabo la sintesis de redes semi-IPNs de PAAm/ γ -PGA. Se incorpora la amoxicilina en los hidrogeles sintetizados y posteriormente se estudia efecto del pH sobre la cinetica de liberación, este procedimiento se lleva a cabo sumergiendo las muestras del hidrogel cargadas con el farmaco en una solución buffer con pH 3 y 7.4, manteniendo una temperatura constante de 37 °C, la concentración de amoxicilina que esta siendo liberada, se determina mediante metodos espectroscopicos de UV-vis.

En este estudio se observa un aumento en la liberación de amoxicilina al paso del tiempo. El analisis tambien muestra una mayor liberación, en los hidrogeles donde la cantidad de γ -PGA dentro de las redes semi-IPNs era mayor

INTRODUCCION.

Debido al creciente interés que ha surgido en los últimos años, por el diseño de nuevas tecnologías de liberación controlada, la interacción entre la ciencia de los materiales y las ciencias farmacéuticas ha dado pie a la innovación de nuevas tecnologías de liberación de fármacos, lo cual es muy necesario en el área farmacéutica ya que los fármacos de liberación controlada presentan ventajas de dosificación con respecto a otras formas farmacéuticas, entre las que se encuentran la disminución de efectos secundarios, el tiempo de actividad prolongado, y el brindar protección a fármacos sensibles a ataques enzimáticos.

De esta forma se ha conseguido, diseñar y sintetizar los llamados materiales inteligentes por su capacidad de estimulo frente a determinadas condiciones

fisiológicas. Los Hidrogeles poliméricos constituyen un grupo muy importante para esta aplicación farmacéutica, ya que son materiales excelentes para la liberación controlada de fármacos debido a que sus características físicas como grado de hidratación, porosidad y densidad de entrecruzamiento. Los sistemas de redes semi-interpenetradas, son un tipo de hidrogel muy utilizados para esta aplicación, ya que la finalidad de estos sistemas es la combinación de las propiedades de 2 polímeros para la obtención de un material con mejores propiedades que incrementen su potencial de aplicaciones.

Los polímeros escogidos para llevar a cabo esta investigación son la Poliacrilamida (PAAm) y Poli(ácido- γ -Glutámico) ó γ -PGA, ya que los hidrogeles de PAAm han sido ampliamente estudiados debido a sus atractivas propiedades de hinchamiento, y por otra parte γ -PGA, es un biopolímero, producido por especies del genero *Bacillus* lo que le confiere al hidrogel mejores propiedades de biocompatibilidad y biodegradabilidad.

El fármaco elegido para el estudio es la amoxicilina el cual es un antibiótico semisintético derivado de la penicilina que actúa contra microorganismos tanto Gram positivos como Gram-negativos. Tomando en consideración que la amoxicilina es un antibiótico de amplio espectro y de primera elección se ha incrementado el interés por el estudio de nuevos sistemas de liberación controlado para la administración de este fármaco, con la finalidad de disminuir el tiempo posológico o prevenir infecciones postoperatorias.

PARTE EXPERIMENTAL.

1. Obtención del γ -PGA.

- El γ -PGA se produce mediante un método biológico, en el cual se inocula una cepa de *Bacillus Licheniformis*, en un medio de cultivo que contiene todos los nutrientes necesarios para el crecimiento, desarrollo y producción del poli(ácido- γ -glutámico), por parte de esta bacteria.
- El medio de cultivo se prepara de acuerdo a un método reportado por D. Gonzales y col [18]. En la Tabla 1 se muestra el contenido del medio de cultivo para la preparación de γ -PGA.

NUTRIENTES	GRAMOS/LITRO
Ácido L-glutámico	20.0
Ácido cítrico	12.0
Glicerol	80.0

NH ₄ Cl	7.0
K ₂ HPO ₄	0.5
MgSO ₄ . 7H ₂ O	0.5
FeCl ₃ . 6H ₂ O	0.04
CaCl ₂ . 2H ₂ O	0.15
MnSO ₄ . nH ₂ O	0.0057

- Una vez preparado el medio de cultivo, se hace un ajuste del pH a 7 con el fin de obtener completamente disuelto el ácido glutámico, posteriormente se distribuye en matraces Erlenmeyer, estos se esterilizan a 121 °C durante 15 minutos.
- En el medio de cultivo ya estéril se inocula la cepa de *B. Licheniformis* en aproximadamente 0.8 ml de la cepa por cada 700 ml del caldo de cultivo.
- Los matraces inoculados se incuban a 37°C durante 96 horas manteniendo agitación mecánica de 300 rpm.
- Posteriormente, el paquete celular se separó mediante centrifugación a 15000 rpm durante 30 min.
- Una vez separado el paquete celular, se presipita el γ -PGA adicionando acetona al sobrenadante en una relación 1:1.
- El polímero presipitado, se disuelve en agua y se congela para ser secado mediante liofilización, de esta manera se obtiene el γ -PGA crudo.

2. Purificación del γ -PGA

- Para la purificación del γ -PGA se realiza un proceso de de diálisis en agua deionizada a pH= 3, por un periodo de 16 horas, realizando cambios continuos de el agua cada cuatro horas.
- Se utilizan tubos de diálisis aproximadamente de 35 cm de longitud, con capacidad de purificación de moléculas con masa molecular mayor a 12,000 g/mol.
- Una vez concluida la diálisis, el polímero puro debe centrifugarse a 15000 rpm para precipitar las impurezas restantes. El γ -PGA presente en el sobrenadante se seca mediante liofilización.
- Pesar el γ -PGA para obtener el rendimiento que se obtuvo.

3. Síntesis de redes semi-interpenetradas de poli (acrilamida)/poli (ácido- γ -glutámico).

- Para la elaboración de las redes semi-IPNs de PAAm- γ PGA se utiliza una solución patrón de acrilamida de (AAM) al 30%, compuesta por 29g de acrilamida y 1g de bisacrilamida disueltos en 100 ml de agua desionizada, una solución de persulfato de amonio (PSA) al 10% (w/v) (iniciador); N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TEMED) (catalizador).
- Se utiliza una solución acuosa de γ -PGA al 10% (w/v) con masa molecular correspondiente a 83200 y 155800 g/mol.
- Se preparan redes semi-IPNs de PAAm- γ PGA en diferentes porciones molares.
- Para llevar a cabo la síntesis, primero se adiciona a un matraz Erlenmeyer la solución patrón y el volumen de agua necesario para completar un volumen final de la mezcla de 20 ml, se agrega a la solución el γ -PGA al 10% y se pone a agitación magnética constante para asegurar el mezclado de los componentes, enseguida se adiciona la solución de persulfato de amonio y se continua con la agitación durante 3 min, después de este tiempo se añade TEMED y se continua la agitación por 2 min. más.
- La mezcla obtenida se distribuye en moldes cilíndricos y se mantienen a temperatura ambiente para iniciar la polimerización y gelación de estos materiales.
- Los hidrogeles que se obtengan, deberán ser lavados con agua de ionizada durante 2 días para eliminar los residuos de los reactivos que no reaccionaron.

4. Incorporación de amoxicilina en la matriz del hidrogel.

- Se preparan soluciones acuosas del fármaco a las concentraciones deseadas para el análisis.
- Se sumergen muestras del hidrogel de aproximadamente 1.5 cm de diámetro por 0.3 cm de espesor durante 24 horas, para alcanzar el equilibrio de hinchamiento del material.
- Los hidrogeles cargados con la amoxicilina se congelan y posteriormente serán secados mediante el método liofilización.

5. Estudio del efecto del pH de la solución sobre las cinéticas de liberación de Amoxicilina.

- Las muestras del hidrogel cargadas con el fármaco serán sumergidas en una solución buffer de pH=3 y pH=7.4 manteniendo una temperatura constante de 37 °C.
- Se tomaran alícuotas de 3 ml cada 10 min. y se determinara su valor de absorbancia usando un espectrofotómetro UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 20).
- Los valores de absorbancia obtenidos se interpolan en una curva de calibración de amoxicilina previamente elaborada para conocer la cantidad de amoxicilina liberada en los diferentes tiempos analizados.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En la Figura 1, se muestra la gráfica de la cinéticas de liberación de amoxicilina en solución buffer a pH 7 utilizando hidrogeles de PAAm/ γ -PGA con una composición de 80/20 respectivamente, en este estudio podemos observar el comportamiento que presentan estos hidrogeles en la liberación del antibiótico a distintos tiempos, y notar un incremento en la cantidad de amoxicilina liberada al aumentar el tiempo de contacto con la solución buffer, así mismo podemos observar que la cinética de liberación del antibiótico alcanza el equilibrio alrededor de los 140 minutos.

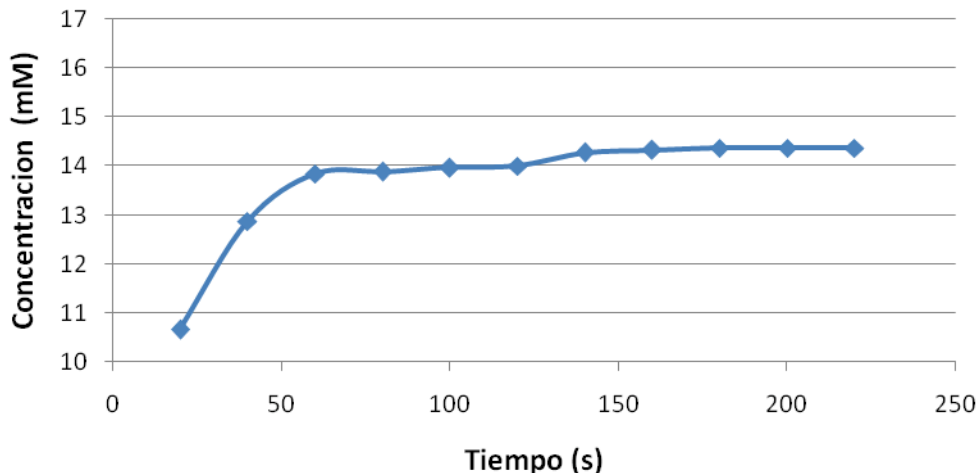


Figura 1. Cinéticas de liberación de Amoxicilina en solución en buffer con pH 7, correspondientes a hidrogeles de PAAm/ γ -PGA, IPNs con una composición de 80/20 respectivamente.

De igual forma en la Figura 2, encontramos la grafica de la cinetica de liberación de amoxicilina en solución buffer a pH 7.4 utilizando hidrogeles de PAAm/ γ -PGA con una composición de 90/10 respectivamente, podemos observar que conforme transcurre el

tiempo, se va dando un incremento en la cantidad de amoxicilina liberada hasta alcanzar un equilibrio en la cinética de liberación aproximadamente a los 160 minutos.

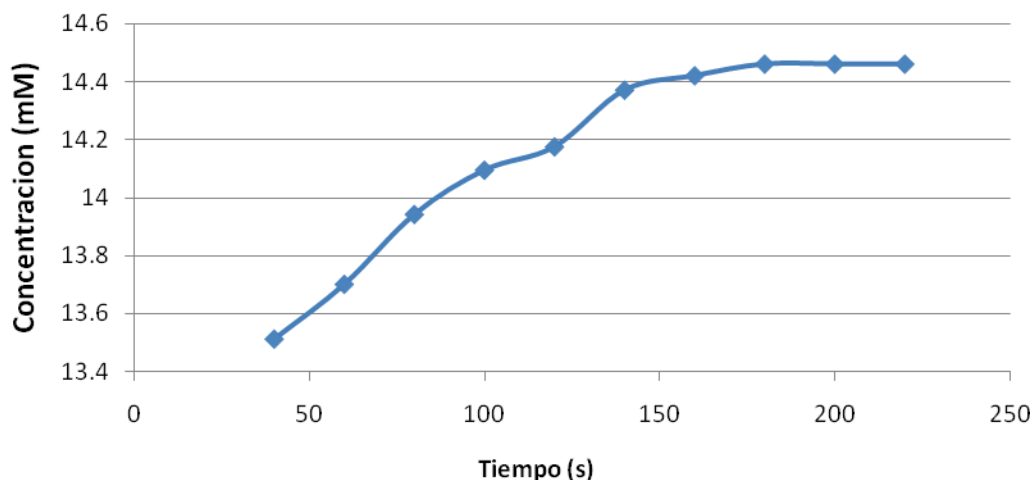


Figura 1. Cinéticas de liberación de Amoxicilina en solución en buffer con pH 7.4, correspondientes a hidrogeles de PAAm/ γ -PGA, semi-IPNs con una composición de 90/10 respectivamente

La figura 3, nos muestra la comparación entre la cinética de liberación de amoxicilina en solución buffer a pH 7.4, de hidrogeles de de PAAm/ γ -PGA de redes semi-IPNs, a composiciones de 90/10, 80/20, respectivamente, podemos observar que en los hidrogeles en los cuales encontramos un mayor contenido de γ -PGA la cantidad de amoxicilina liberada fue mayor, en relación con los de composición 90/10, donde la liberación del antibiótico fue un poco menos, este comportamiento coincide con la capacidad de hinchamiento de cada uno de los hidrogeles, debido a que en trabajos previos realizados en este departamento de investigación se ha encontrado una mayor capacidad de hinchamiento en los hidrogeles con mayor contenido de γ -PGA atribuido a su alto carácter hidrofílico; de esta manera, los resultados obtenidos en el presente estudio pueden ser justificados con base en la capacidad de hinchamiento, lo que permite que las cadenas poliméricas se separen y permitan la difusión del antibiotico del interior de hidrogel hacia el medio de liberación.

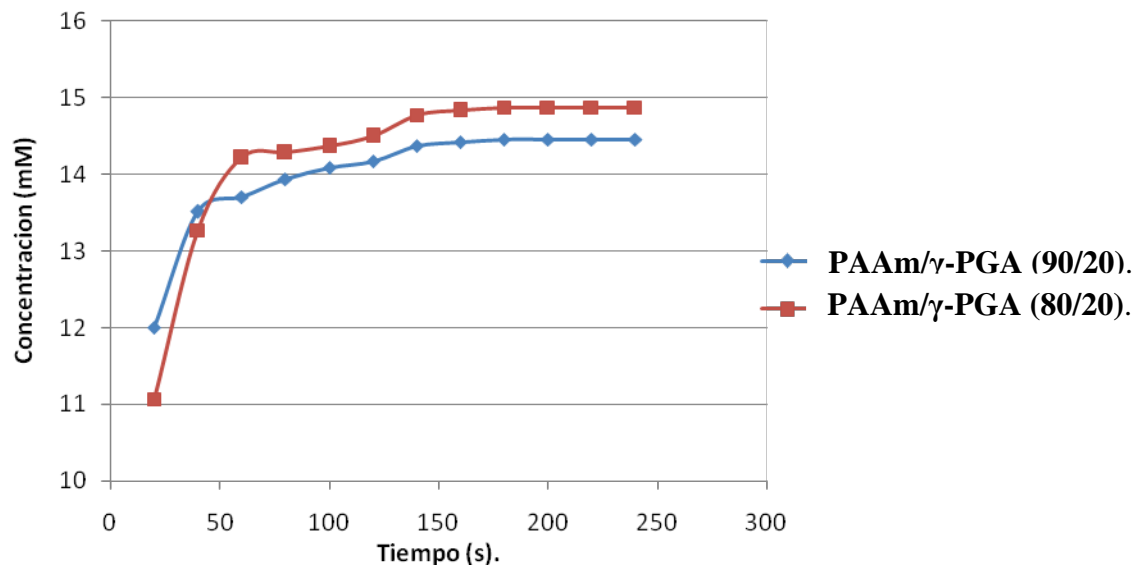


Figura 3. Cinéticas de liberación de Amoxicilina en solución en buffer con pH 7.4, correspondientes a hidrogeles de PAAm/γ-PGA, IPNs con una composición de 80/20 respectivamente.

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS COMPUESTAS ELECTROCONDUCTORAS DE ACETATO DE CELULOSA-POLIANILINA CON APLICACIÓN EN INTERCAMBIO IÓNICO PARA LA RECUPERACIÓN DE METALES

**I. Santos Saucedá^{1,2}, M. M. Castillo Ortega^{1,2}, J. L. Valenzuela García^{1,3}, D. E. Rodríguez Felix^{1,2} y
J. C. Encinas Encinas^{1,2}**

¹Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales s/n, C.P. 83000, Hermosillo, Sonora
México – irelassauceda@hotmail.com, ²Departamento de polímeros y Materiales-
monicac@guaymas.uson.mx, carmelo@polimeros.uson.mx, dora@polimeros.uson.mx, ³Departamento de
Ingeniería Química y Metalurgia-jvale@iq.uson.mx

Resumen

Los materiales compuestos están constituidos por combinaciones de más de un componente, permitiendo la obtención de materiales con mejores propiedades que los componentes originales. En la actualidad muy pocos materiales puros constituyen nuestra vida diaria, son principalmente materiales compuestos. Estos materiales han sido estudiados e investigados buscando nuevas propiedades y posibles usos, entre ellas se encuentra el desarrollo de materiales que pueden funcionar como materiales adsorbentes para la recuperación de metales. En este trabajo se presenta la preparación de membranas compuestas de acetato de celulosa (AC) modificadas con poli (ácido acrílico) (PAA) adicionando el plastificante trifetil fosfato (TEFP). El desarrollo de estas membranas se lleva a cabo por el método de inversión de fases, método en el cual se puede variar los parámetros del proceso, obteniéndose diferentes estructuras de las capas de la membrana como distribución y el tamaño promedio de poro. En este trabajo se estudia el efecto en las características morfológicas al cambiar la manera de distribuir la solución sobre la placa de vidrio, para ello se utilizó un aplicador con el cual nos permite manipular el espesor de las membranas, obteniéndose una membrana más uniforme que las membranas preparadas sin la utilización del aplicador. Se caracterizó la morfología de estas membranas por SEM. Se presenta la aplicación de membranas AC- Polianilina (PANI) obtenidas sin la utilización del aplicador en la recuperación de oro, en su complejo con el anión yoduro, por un proceso de intercambio iónico.

Introducción

El proceso predominante para la extracción de oro y plata a escala mundial a partir de sus minerales es la lixiviación, como la cianuración; es un método simple, selectivo y económico, además forma complejos de cianuro muy estables, sin embargo presenta algunas desventajas dentro de las cuales se encuentran los potenciales riesgos de contaminación al medio ambiente, a la salud y la baja cinética de lixiviación [1]. Estos incluyen la formación del gas mortal de cianuro de hidrógeno, la ingestión o adsorción de sales de cianuro a través de la piel, la formación de cianuro libre en corrientes de aguas y la formación de sustancias orgánicas e inorgánicas las cuales son difíciles de destruir por métodos convencionales [2].

Así mismo, existen minerales como los materiales carbonosos, piríticos, etc. conocidos como minerales refractarios donde se encuentran contenidos los metales preciosos, los cuales no pueden ser tratados por procesos convencionales. La incapacidad de la cianuración para tratar materiales refractarios y los problemas anteriormente mencionados

ha provocado la necesidad de buscar nuevos lixiviantes, tales como tiosulfato, tiourea y los halógenos [3-5], entre los cuales se encuentran las soluciones de bromo y las soluciones de yodo. La aplicación de los lixiviantes alternativos va a depender de la estabilidad de estos para formar complejos estables con metales preciosos. De este grupo, el yodo forma complejos de oro más estables en soluciones acuosas [6].

Por otro lado una parte importante en cualquier proceso hidrometalurgico es el tratamiento de las soluciones provenientes de lixiviación para la recuperación de metales preciosos. Dentro de estos procesos tenemos la cementación, extracción por solventes, adsorción en carbón activado e intercambio iónico [7].

El carbón activado es el extractante más ampliamente utilizado para la recuperación de metales preciosos [8], sin embargo, las resinas de intercambio iónico han sido utilizadas en algunas aplicaciones y continúan siendo desarrolladas.

Diniz y col. [9] reportaron matrices conteniendo polianilina, las cuales mostraron propiedades de intercambio iónico, las matrices fueron selectivas a aniones en base a sus radios, con un valor máximo de alrededor de 240 pm. La propiedad de intercambio iónico de la polianilina ha sido reportada desde el año 1972 por Muller y col. [10]. Sin embargo esta propiedad ha sido muy poco estudiada.

En este trabajo se realizó un estudio comparativo entre los dos tipos de preparación de las membranas compuestas de acetato de celulosa, plastificadas con trifenil fosfato; por el método de inversión de fases, y con la diferencia entre estas membranas de la manera en que se distribuye la solución sobre la placa de vidrio, utilizando un aplicador (Elcometer, 3600). Se evaluó la morfología de las membranas por SEM. Se presenta la aplicación de las membranas AC-PANI preparadas sin la utilización del aplicador para la adsorción del complejo oro-yoduro.

Sección Experimental

Preparación de las membranas de acetato de Celulosa

Para la preparación de las membranas de AC modificadas con PAA y plastificadas con TFF, se utilizaron las mismas proporciones y mismo método para la obtención de las membranas, reportadas en la literatura [12]. Se pesaron 4 gr. de AC y se disolvieron en 50 ml de ácido acético con agitación constante durante 4 horas. Posteriormente se agregan 5 ml de PAA dejándose agitar dos horas más y finalmente se adiciona el plastificante TFF en una relación en peso: AC: PAA: plastificante = 100:50:25 dejándose en agitación durante dos horas. La solución permaneció en reposo durante 3 días.

Las membranas se obtuvieron por el método de Inversión de Fases. Un diagrama esquemático de este proceso es presentado en la Figura 1. La solución fue dispersada con un aplicador sobre una placa de vidrio. Después la placa de vidrio fue colocada sobre un baño de coagulación (mezcla de agua destilada con hielo) dejándola reposar 1 segundo. Enseguida fue sumergida en este baño de agua destilada con hielo durante 20 minutos. Por último la membrana fue lavada y secada a temperatura ambiente sobre papel filtro durante 24 h.

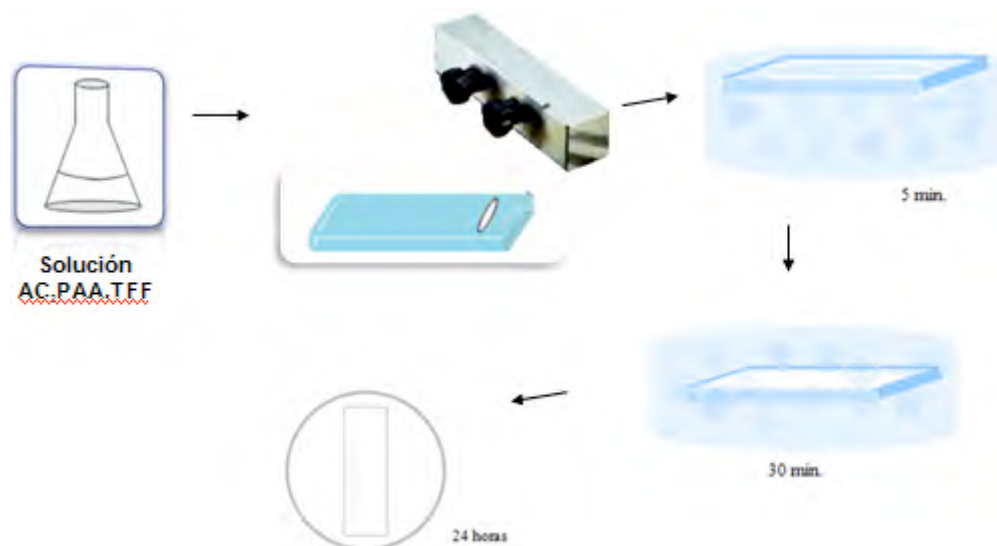


Figura 1.1. Diagrama esquemático del proceso de obtención de membranas, utilizando el método de inversión de fases.

Las membrana fueron caracterizadas mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) marca JEOL, modelo 5410LV, para la evaluación del tamaño de poro.

Resultados y Discusión

Las Figura 2 muestran las microfotografías de la superficie de las membranas AC-PAA-TFF cuando se utilizó el aplicador. Las membranas compuestas presentan porosidad tal como se ha reportado. Con el objetivo de comparar el diámetro promedio de poro (DPP) de estas membranas, se realizó un análisis de imagen utilizando el software Image Tool [13], se midió el diámetro de 50 poros y se obtuvo el promedio de estas mediciones.

Las membranas presentaron un DPP de $5.46 \mu\text{m}$, estos resultados indican que el tamaño promedio de poro en comparación a la membrana de AC-PAA-TFFm reportada las cuales presentan el DPP de $4.48 \mu\text{m}$, es mayor.

Con el objetivo de comprobar la asimetría de las membranas se tomó una microfotografía a la sección transversal de la membrana AC-PAA-TFF. Utilizando una magnificación de 200x (Figura 3), podemos observar la presencia de poros en la superficie y en la sección transversal de la membrana. Se muestra que la sección transversal esta compuesta de varias capas con distintas características y el poro sobre la superficie puede seguir varios caminos para atravesar la membrana, esta es la prueba de que la membrana presenta una estructura asimétrica.

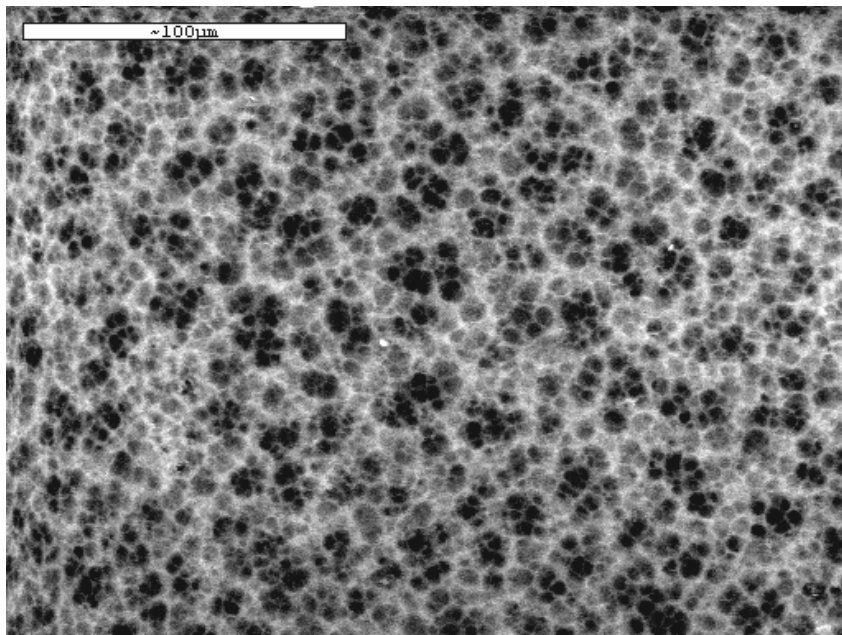


Figura 2. Microfotografías de la superficie de membranas AC-PAA-TFFm, con la utilización del aplicador , a una magnificación de 500x.

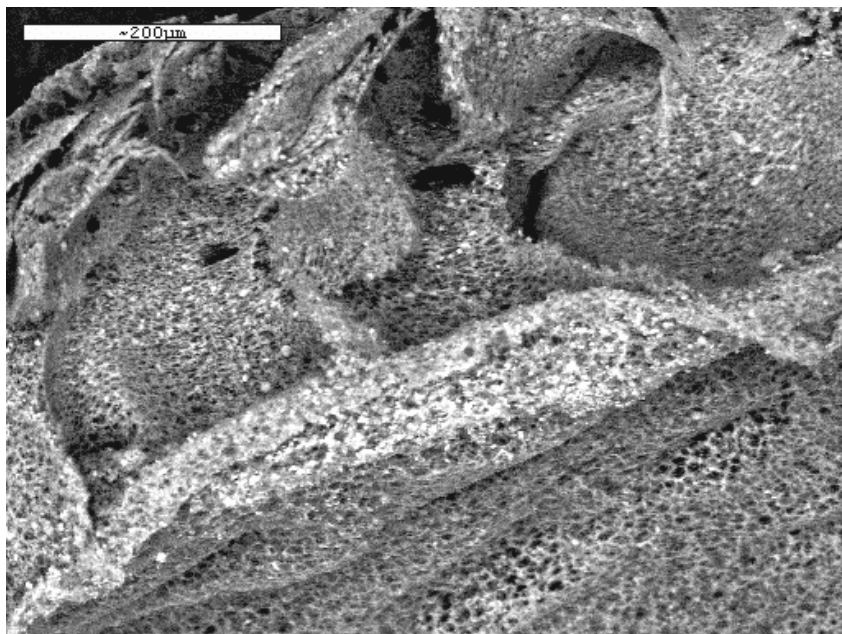


Figura 3. Microfotografías de la sección transversal de una membrana AC-PAA-TFF, a una magnificación de 200x .

La evaluación potencial de las membranas compuestas para la recuperación de oro a partir de soluciones lixiviantes yodo-yoduro presentan el 94% de la recuperación del complejo, superior al 90 %, reportado previamente por Wang y col. [14] en la adsorción de iones oro sobre quitosano y N-carboximetilquitosano.

Conclusiones

Los resultados obtenidos de la morfología de las membranas al cambiar el modo de distribuir la solución sobre la placa de vidrio para la obtención de membranas, nos indican que con la utilización del aplicador se puede mejorar el tamaño de poro y la distribución de poros en la membrana, estos parámetros son importantes para la aplicación de las membranas en los procesos de separación.

Con respecto a la evaluación de las membranas AC AC-PAA-TFFm -PANI preparadas sin la utilización del aplicador presentan excelentes propiedades como materiales adsorbentes para la adsorción del complejo oro-yoduro.

Agradecimientos

Al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora, por permitir llevar a cabo mis estudios de Maestría y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada.

Referencias

- 1.- Kozin, L., Melekhin, V. *Russ. J. Appl. Chem.* 2004, 77, 1585.
- 2.- Teirlinck, P., Petersen, f., *Sep. Sci. Technol. C.* 2004, 30, 3129.
- 3.- Hiskey, J., Atluri, V. *Min. Proc. and Extr. Metall Review.* 1998, 4, 95.
- 4.- Agilidis, T., Kydros, K. *Hydrometallurgy.* 1993, 34, 49.
- 5.- Grosse AC, Dicinoski GW, Shaw MJ, Haddad PR. *Hydrometallurgy.* 2003, 69, 1.
- 6.- Kelsall, G., welham, N. *J. Electroanalytical Chem.* 1993, 361, 13.
- 7.- Arrascue, M., Maldonado, H., Orna, O. *Hydrometallurgy.* 2003, 71, 191.
- 8.- Mauthoor, M., Young, B., Bryson, A. *Hydrometallurgy.* 1991, 27, 215.
- 9.- Diniz, F., de Freitas, K. *Electrochim. Acta.* 1997,42,1789.
- 10.- Muller, D., Jozefowicz, M. *Bull Soc Chim Fr.* 11 (1972) 4087.
- 11.- F. Rodríguez, M.M. Castillo-Ortega, J.C. Encinas, V.M. Sánchez-Corrales, M. Pérez-Tello and G.T. Munive, *Journal of Applied Polymer Science,* , 2009,113, 2670.
- 12.- F. Rodríguez, M. M. Castillo-Ortega, J. C. Encinas, H. Grijalva, F. Brown, V. M. Sánchez-Corrales, V. M. Castaño. *Journal of Applied Polymer Science.* (2009), 111, 1216.
- 13.- UTHSCSA Image Tool versión 3.0 Final. S. Brent Dove email: dove@uthscsa.edu Dental Diagnostic Science.
- 14.- Wang, W., Liang, K. *Ind. Eng. Chem. Res* 1999, 38, 1411.

**MEMBRANAS COMPUESTAS BASADAS EN ACETATO DE CELULOSA:
PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES POTENCIALES**

M. M. Castillo-Ortega¹, F. Rodríguez¹, I. Santos-Sauceda¹, A.L. Nájera-Luna¹, D.E. Rodríguez¹, J. Romero-García², P. J. Herrera-Franco³

¹Universidad de Sonora, ,Blvd. Luis Encinas y Rosales s/n, C.P. 83000, Hermosillo, Sonora México- monicac@guaymas.uson.mx; ²Centro de Investigación en Química Aplicada - jromero@ciqa.mx; ³Centro de Investigación Científica de Yucatán - pherrera@cicy.mx

Resumen

La celulosa es uno de los polímeros más abundantes en la naturaleza y ocupa un lugar importante porque se le ha utilizado para preparar algunos de los primeros polímeros sintéticos, tales como el nitrato de celulosa, el acetato de celulosa y el rayón. El acetato de celulosa es un termoplástico con buena estabilidad al medio ambiente y una resistencia química moderada. Tiene una gran gama de aplicaciones, principalmente en forma de membranas o películas, como matriz en un material compuesto con otros polímeros que le confieren nuevas propiedades. Estos materiales tienen aplicaciones potenciales en áreas tan diversas como son la metalurgia y la ingeniería de tejidos.

En este trabajo se estudiaron las propiedades eléctrica, térmica y mecánica de membranas de acetato de celulosa: porosas, preparadas el método de inversión de fases y fibrosas preparadas por electrohilado. Las membranas se caracterizaron eléctrica, térmica y mecánicamente y su morfología se evaluó por SEM. Las membranas porosas de acetato de celulosa-polianilina se probaron como materiales para la recuperación de metales por la adsorción de sus complejos, mediante un mecanismo de intercambio iónico. Las membranas fibrosas de acetato de celulosa se probaron como materiales para la liberación controlada de fármacos.

Introducción

La preparación de materiales compuestos electroconductores basados en componentes aislantes y conductores de naturaleza macromolecular, ha sido un tema de estudio de gran interés en las últimas décadas. Desafortunadamente, la fabricación a gran escala de tales materiales ha estado seriamente limitada debido a la pobre procesabilidad de la mayoría de los polímeros conductores [1]. Los polímeros electroconductores más estudiados son la polianilina (PANI), el PPI y el politiofeno (PT). Esto se debe a las propiedades eléctricas, electroquímicas y ópticas, que les confieren un uso potencial en muchas aplicaciones incluyendo sensores, baterías recargables, recubrimientos resistentes a

la corrosión y membranas selectivas [2]. La PANI ha sido intensamente estudiada en los últimos años, debido a que presenta buena estabilidad ambiental.

En la actualidad se han preparado una gran cantidad de materiales compuestos basados en mezclas de polianilina y materiales aislantes como el acetato de celulosa (AC) [3] y el poli(metilmacrilato) (PMMA) [4], los cuales presentan una buena conductividad eléctrica. El AC fue el primer material polimérico usado para la preparación de membranas por el método de inversión de fases [5]. La preparación de composites de polímeros electroconductores y polímeros procesables no conductores ha sido considerada una solución potencial al problema de procesabilidad de los polímeros conductores. Una manera de fabricar estos composites implica la síntesis química ó electroquímica de polímeros conductores sobre las matrices de polímeros convencionales [6]. La formación de una película de buena calidad a partir de derivados de la celulosa ofrece un excelente candidato en la creación de matrices para la polianilina. Existe un gran número de estudios reportados sobre mezclas de polianilina con esteres de celulosa [7]. Una de las características a considerar en la aplicación de un material para separaciones, es su área superficial. En la actualidad existe una técnica muy novedosa y sencilla conocida como electrohilado que permite la fabricación de fibras poliméricas con diámetros de micras a nanómetros, que ofrecen un gran área superficial del material y que le permite un sin fin de aplicaciones. Uno de los materiales candidatos a ser usados por esta técnica es el acetato de celulosa.

En este trabajo se presenta la preparación de membranas de acetato de celulosa utilizando el método de inversión de fases o mediante la técnica de electrohilado, su caracterización, así como su evaluación en procesos de intercambio iónico para la recuperación de oro, en su complejo yodo-yoduro, así como la liberación controlada de teofilina.

Sección Experimental

Preparación de membranas porosas de acetato de celulosa

A) Preparación de membranas porosas de acetato de celulosa sin plastificar: el primer lote correspondió a membranas de AC sin modificar (ACm), el segundo lote correspondió a membranas modificadas con PAA (AC-PAAm) y el tercer lote a membranas modificadas con PSS (AC-PSSm).

Las membranas se obtuvieron por el método de inversión de fases: una alícuota de la solución de acetato de celulosa disuelto en ácido acético glacial y el polielectrolito empleado según el lote de membrana fue colocada sobre una placa circular de vidrio de 10 cm de diámetro. El exceso de la solución fue desechado, dejando solo una capa fina cubriendo la placa. Se dejó reposar durante 30 segundos sobre una mezcla de agua destilada con hielo. Enseguida fue sumergida en este baño de agua destilada con hielo durante 15 minutos. Finalmente, la membrana fue lavada y secada a temperatura ambiente sobre papel filtro durante 24 h. El mismo procedimiento fue utilizado para cada lote de membranas. Las membranas así obtenidas fueron recubiertas con polianilina.

Para el recubrimiento con PANI se preparó una solución de anilina 0.4M. La anilina fue disuelta en una solución acuosa de HCl 0.01M. Las membranas fueron sumergidas durante 5 minutos en la solución de anilina. Posteriormente introducidas durante 5 minutos en una solución acuosa de persulfato de amonio 0.4 M. El cuál se empleó como agente

oxidante para la polimerización de la anilina. Finalmente se secaron a temperatura ambiente durante 24 h.

B) Preparación de membranas porosas de acetato de celulosa plastificadas: sólo membranas AC-PAAm fueron utilizadas ya que mostraron una mejor calidad. Se prepararon cuatro lotes de membranas. Al primer lote fue añadido el plastificante DMF (AC-PAA-DMFm), al segundo DEF (AC-PAA-DEFm) y al tercero TFF (AC-PAA-TFFm) para estos tres lotes se utilizó una composición de AC:PAA:plastificante 100:50:25 partes por peso. Por último fueron preparadas las membranas a las cuales se le agregó una mezcla de los tres plastificantes (AC-PAA-MPm) en una composición de DMF:DEF:TFF 25:25:2 partes por peso, composición comúnmente usada para plastificar a la celulosa [8].

En la preparación de estas soluciones fue utilizada la misma metodología que para las membranas sin plastificar, la única variación es el plastificante añadido, el cual es dejado en agitación durante 2 horas más. Para obtener estos lotes de membranas se usó la misma metodología que para las membranas sin plastificar.

Para el recubrimiento con PANI de las membranas plastificadas fue utilizada la misma metodología que para las membranas sin plastificar.

Caracterización

Una vez recubiertas las membranas fueron caracterizadas mediante medición de conductividad eléctrica, microscopía electrónica de barrido y análisis termogravimétricos (TGA-DTA). La conductividad eléctrica de las membranas se estimó a partir de la resistencia eléctrica, medida por el método estándar de dos puntos con un multímetro PROAM 602-040. Para esto se realizaron pequeños cortes circulares de las membranas en estudio sin ningún tratamiento previo y colocados entre dos electrodos de tungsteno de área constante, los electrodos fueron conectados a un multímetro y fue medida la resistencia eléctrica. Enseguida se midió el espesor de la membrana mediante un micrómetro MITUTOYO 115-25. Para la observación de la morfología de lotes de membranas con y son recubrimiento de polianilina se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo 5410LV. La evaluación de las propiedades mecánicas de las membranas fueron realizadas siguiendo la norma ASTM D 1708-93 para pruebas microtensiles. Para el análisis térmico diferencial (DTA, por sus siglas en inglés) fue utilizado un equipo TA Instruments modelo SDT 2960.

Adsorción de oro

Para evaluar la aplicación potencial como una membrana de intercambio iónico, se utilizó una solución lixivante de yodo yoduro ($I_2 + KI$) a la cuál se le agregó diferentes cantidades de oro metálico en polvo para obtener concentraciones de Au de 2.5 a 20 ppm. La concentración de oro total fue verificada utilizando un espectrómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer, modelo 3110.

Todas las pruebas de intercambio iónico se llevaron a cabo a 25°C. Para los experimentos de equilibrio, primeramente se estudió el efecto de la razón sólido/líquido contra el porcentaje de oro adsorbido. La razón sólido/líquido también fue variada en un intervalo de 1 a 40 g L⁻¹.

Preparación de membranas fibrosas de acetato de celulosa

Para la preparación de las membranas fibrosas se controlaron 5 variables: la viscosidad de la solución polimérica, el solvente utilizado, el voltaje aplicado, el caudal de la solución y la distancia entre la aguja y la placa colectora. Para la obtención de membranas de acetato de celulosa se utilizó como solvente una mezcla de acetona-agua variando la concentración en un intervalo de 5 a 10% en peso. En el caso de las membranas

fibrosas de poli(vinil pirrolidona) se utilizó una mezcla de etanol-agua como solvente, variando la concentración del polímero en el mismo intervalo que para AC. La solución polimérica fue transferida a una jeringa de plástico de 10 mL de capacidad y aguja de 0.8 mm de diámetro. Haciendo uso de una bomba para jeringa kdsCientific, se varió la velocidad de flujo (caudal) en un intervalo de 0.1-5 mL h⁻¹. Para aplicar un voltaje a la solución polimérica se utilizó Una fuente de poder de alto voltaje, marca Spellman, modelo CZE 1000R en un intervalo de 10-30 kV., . Por último la distancia entre la aguja y la placa colectora también fue variada en un intervalo de 5 a 20 cm.

Caracterización

Las características morfológicas de las membranas fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo 5410LV operado a 15 kV.

Liberación controlada de fármacos

Para evaluar la aplicación potencial como una membrana para la liberación controlada de fármacos, se utilizó una solución de teofilina 0.2M en una solución buffer de fosfatos. La concentración de teofilina liberada se determinó por espectroscopía UV-Vis a 272 nm, utilizando un espectrómetro de marca Perkin Elmer lambda 20.

Resultados y Discusión

Microscopía electrónica de barrido

Se pudo observar que las membranas AC-PAAm presentan porosidad antes y después del recubrimiento con PANI. Esta porosidad es atribuida al uso del PAA. Con el objetivo de comparar el diámetro promedio de poro (DPP) de estas membranas, éste se midió de 100 poros y se obtuvo el promedio de estas mediciones utilizando un software comercial de análisis de imágenes (Image Tool). . Las membranas AC-PAAm antes del recubrimiento con PANI presentaron un DPP de 1.45 µm y una vez recubiertas con PANI el DPP disminuyó a 1.22 µm, este cambio es atribuido a la presencia de PANI sobre la superficie de los poros.

Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de las membranas fue de 10⁻³ a 10⁻⁸ S cm⁻¹, dependiendo del polielectrolito y plastificante usados. Los datos de conductividad obtenidos en las membranas se muestran en la Tabla 1. La conductividad eléctrica de las membranas recubiertas con PANI es mejorada por los polielectrolitos y este efecto es más notable para las membranas AC-PSSm. Esta propiedad puede ser correlacionada con la formación de poros y el DPP. Las membranas sin poros no tienen un camino para atravesar la membrana (percolación) mientras que las membranas con poros proveen una vía para la formación de caminos de conducción que atraviesen la membrana.

Tabla 1 Valores de conductividad eléctrica para cada lote de membranas plastificadas, recubiertas con polianilina.

Lote	Conductividad eléctrica (S cm ⁻¹)
ACm-PANI	1.03 x 10 ⁻⁸
AC-PSSm-PANI	5.63 x 10 ⁻⁵
AC-PAAm-PANI	1.51 x 10 ⁻⁵

AC-PAA-DMFm-PANI	3.68×10^{-4}
AC-PAA-DEFm-PANI	2.21×10^{-4}
AC-PAA-TFFm-PANI	1.37×10^{-3}
AC-PAA-MPm-PANI	5.57×10^{-4}

Propiedades mecánicas y análisis térmico diferencial

Las propiedades mecánicas de las membranas plastificadas y sin plastificar fueron estudiadas mediante mediciones de esfuerzo a la ruptura (Tabla 2) y utilizando análisis térmico diferencial, el valor de la temperatura de transición vítrea (Tg, por sus siglas en ingles) para cada lote de membrana fue determinado (Tabla 2).

Cuando el PAA fue añadido a las membranas ACm, el porcentaje de elongación a la ruptura fue considerablemente reducido de 3.8% a 0.2%, acompañado con un incremento en el valor de la Tg de ACm, lo cual indica, que puede existir un entrecruzamiento entre las cadenas del AC y del PAA, reduciendo así la movilidad de las cadenas poliméricas y de esta forma causando rigidez al material. Para las membranas plastificadas, se observó un aumento en el porcentaje de elongación a la ruptura, de hasta 3.6% para membranas AC-PAA-DEFm, acompañado por una disminución del esfuerzo a la ruptura de 7.36 Mpa. El valor de la Tg disminuyó en todos los lotes por la adición de los plastificantes. Estos resultados pueden ser atribuidos al hecho de que los plastificantes pueden localizarse entre las cadenas de los polímeros, disminuyendo la fuerza de enlace intermolecular y permitiendo de esta manera el deslizamiento de las cadenas poliméricas [9].

Se puede observar que las membranas a las cuales se les agregó la mezcla de los tres plastificantes según lo recomendado en la literatura, presentaron valores de elongación y esfuerzo a la ruptura muy similares a los valores presentados en las membranas conteniendo solo un plastificante. Podemos mencionar que el mejoramiento obtenido de las propiedades mecánicas con el uso de los plastificantes no es alterado significativamente por el recubrimiento con PANI.

Tabla 2 Propiedades mecánicas y valores de Tg determinados por DTA de membranas plastificadas y sin plastificar.

Lote	Esfuerzo a la ruptura (MPa)	Elongación a la ruptura (%)	Tg (°C)
ACm	25.23 ± 4.81	3.8 ± 0.2	135.92
AC-PAAm	9.38 ± 1.29	0.2 ± 0	155.97
AC-PAA-DMFm	1.81 ± 0.11	2.6 ± 0.5	118.99
AC-PAA-DEFm	2.02 ± 0.18	3.8 ± 0.4	110.71
AC-PAA-TFFm	1.86 ± 0.04	3.5 ± 0.3	122.8
AC-PAA-MPm	1.74 ± 0.13	3.2 ± 0.4	127.88
*AC-PAA-TFFm	0.75 ± 0.11	4.4 ± 1.6	113.86

* Recubierta con PANI.

Adsorción de oro

Las membranas de acetato de celulosa contienen poli(ácido acrílico), el cuál funciona como una plantilla para sujetar a las cadenas de polianilina, estas cadenas se encuentran codopadas con iones cloruro, los cuales son utilizados para dar estabilidad electrostática, estos iones cloruro pueden ser intercambiados por aniones, tales como el complejo AuI_2^- . En este trabajo se propone este mecanismo para explicar los resultados. La figura 1 muestra un diagrama esquemático del modelo de intercambio iónico.

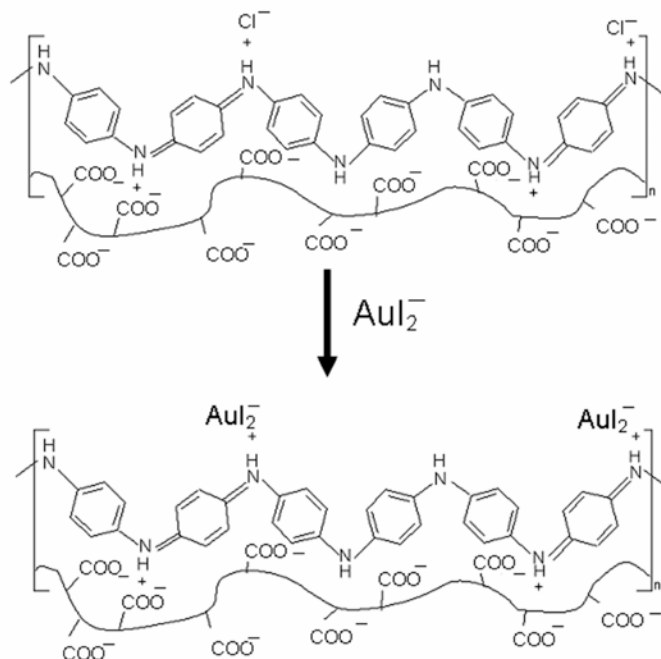


Figura 1. Representación esquemática del proceso de intercambio iónico del complejo AuI_2^- sobre membranas AC-PAA-TFFm-PANI.

Condiciones óptimas de preparación de membranas fibrosas de acetato de celulosa

Utilizando un método sistemático se encontraron las condiciones óptimas de preparación de membranas fibrosas, las cuales son presentadas en la tabla 3.

Tabla 3 Condiciones óptimas para la obtención de membranas fibrosas de AC y PVP.

Variable	Membrana	fibrosa
	AC	PVP
Concentración de polímero	8% p/p	8% p/p
Solvente	acetona:agua 80 % V/V	etanol:agua 80 % V/V
Voltaje aplicado	15 kV	15 kV
Distancia entre la aguja y la placa colectora	15 cm	15 cm

Liberación controlada de fármaco

Los resultados obtenidos en la liberación de teofilina a un pH 3.0 y 7.2 nos indican que la liberación a pH 7.2 es en el que se libera la mayor cantidad de fármaco y a mayor tiempo de liberación. Estas membranas son materiales potenciales para utilizarse en fluidos o tejidos con pH alrededor de 7.0, como en el intestino delgado y sangre.

Conclusiones

El uso de los plastificantes indirectamente da más orden a las cadenas de polianilina, debido a que estos tienden a ordenar las cadenas del PAA las cuales funcionan como una plantilla para la polimerización de la anilina. La conductividad eléctrica se incrementó con el uso de los plastificantes hasta a $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ para el caso de membranas AC-PAA-TFFm-PANI. Con el aumento del % de elongación a la ruptura acompañado de la disminución de la Tg del material, se puede concluir que los plastificantes mejoran las propiedades mecánicas de las membranas.

Las membranas AC-PAA-TFFm-PANI mostraron ser efectivos adsorbentes para la recuperación del complejo AuI_2^- . La adsorción del complejo AuI_2^- sobre las membranas AC-PAA-TFFm-PANI fue atribuido al intercambio de los iones Cl^- por el complejo AuI_2^- . Se encontró que los datos de adsorción de equilibrio obedecen al modelo de la isoterma de Langmuir.

Mediante el método sistemático, se determinaron las condiciones óptimas para obtención de membranas fibrosas de acetato de celulosa y de poli(vinil pirrolidona), por medio de la técnica de electrohilado. Las membranas de poli(vinil pirrolidona) mostraron fibras cilíndricas, mientras que en las membranas de acetato de celulosa mostraron fibras con morfología de listones las cuales presentaban huecos y poros. Las membranas fibrosas mostraron buenos resultados para su aplicación en la liberación controlada de teofilina.

Referencias:

1. A. Pron; F. Nicolau; M. Genouud *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 63, 971.
2. D. Tallman; G. Wallace *Synth. Met.* 1997, 90, 13.
3. S. Neves; M. De Paoli *Synth. Met.* 1998, 96, 49.
4. J. Niziol; J. Laska *Synth. Met.* 1999, 101, 720.
5. C. Stropnik, V. Kaiser *Desalination* 2002, 145, 1.
6. C. Mukut ; D. Mukherjee ; B. Mandal *Synth. Met.* 1999, 998, 193.
7. A. Marques; C. Brett; H. Burrows ; A. Monkman *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 86, 2182.
8. A. Pron; M. Zagorska; Y. Nicolau; M. Nechtschein *Synth. Met.* 1997, 84, 89.
9. R. Ebewe, *Polymer Science and Technology*, CRC Press, USA, 1996.

OBTENCION Y CARACTERIZACION DE MEMBRANAS DE QUITOSANA Y QUITOSANA ENTRECruzADA PARA APLICACIONES BIOMEDICAS.

F. A. López-Dellamary¹, A. R. Tenorio-Sandoval² y E. Hernandez²

¹Universidad de Guadalajara (DMCyP) – ferdellam@gmail.com; ²Universidad de Guadalajara (DIQ) – anarosa.ts@gmail.com, elena.hernandez@ymail.com

Resumen

Por sus propiedades, la Q se ha convertido en un excelente candidato a ser utilizado en aplicaciones biomédicas y de ingeniería de tejidos. Sin embargo, es necesario modificar y controlar las características físicas de la Q para evaluar su desempeño como matriz de crecimiento celular y como vendaje para el tratamiento de lesiones cutáneas. Entrecruzar Q con distintas sustancias produce diferencias significativas en las propiedades de las membranas obtenidas: permite incrementar su resistencia a la tensión y su elasticidad, así como modificar su capacidad de absorción de agua. Dichos parámetros se encuentran asociados directamente al desempeño del material como prótesis de regeneración de tejidos. En este trabajo se presentan resultados de caracterización de membranas obtenidas a partir de Q y Q entrecruzada con diversos agentes entrecruzantes (ésteres modificados de polietilenglicol con distintos pesos moleculares, trietilenglicol y glutaraldehído). Se encontró que los entrecruzantes preparados a partir de polietilenglicoles de distintos pesos moleculares aumentaron significativamente el porcentaje de elongación de muestras sometidas a esfuerzos de tensión; por otra parte, la porosidad y la capacidad de absorción de agua disminuyeron. Se observó también que el módulo de las membranas entrecruzadas que mostraron una mayor elongación fue muy similar al módulo de las membranas a partir de Q sin entrecruzar, conservándose la rigidez intrínseca del material

Introducción

En años recientes, las investigaciones en el área de biomateriales se han enfocado en volverlos funcionales y especializados. Es decir, en crear materiales con un desempeño superior a los ya conocidos y que cumplan con una función específica para la que fueron diseñados. Así han surgido sistemas de liberación controlada de fármacos, andamiajes para cultivos celulares en ingeniería de tejidos y recubrimientos para heridas[1-3]. La quitosana (Q) ha despertado gran interés para su uso como biomaterial. Se trata de un polímero derivado de la N-desacetilación parcial de la quitina, siendo esta el segundo polímero más abundante en la naturaleza, presente en exoesqueletos de crustáceos, artrópodos y paredes celulares de hongos. Se calcula que en la biosfera existe una cantidad de 1×10^{13} kg de quitina[4]. La presencia de grupos 2-amino-deoxiglucosa en las unidades repetitivas de la Q le confiere propiedades fisicoquímicas ideales para las aplicaciones biomédicas. La Q es una amina alifática primaria que puede ser protonada por algunos ácidos (pK 6.3). Una vez disuelta es posible moldearla en numerosas formas geométricas, creando estructuras porosas mediante el intercambio de disolventes o mediante liofilización. El tamaño y la orientación de los poros tiene influencia en las propiedades mecánicas del material[5]. Al comportarse como polielectrolito, la Q es capaz de atraer moléculas cargadas negativamente, lo que da como resultado su naturaleza bacteriostática. Además ha probado ser biocompatible; también es biodegradable por enzimas que se encuentran en el cuerpo humano y tiene baja inmunogenicidad[6].

Varios métodos y técnicas de fabricación de materiales de Q se han estudiado, con el objetivo de lograr las características deseadas para aplicaciones biomédicas. La selección de una membrana está directamente relacionada con su proceso de fabricación, ya que éste define gran parte de sus características físicas. Entre las técnicas más apropiadas de

procesado de polímeros para ingeniería de tejidos se encuentra la separación de fases que puede ser inducida de diferentes maneras. El proceso húmedo de separación de fases explota el hecho de que la solubilidad de la Q depende del pH de la solución. Así, al entrar en contacto con una solución alcalina, se forma una fase sólida que precipita. La porosidad producida en este proceso depende de la tasa de intercambio que se dé entre la solución alcalina y el medio ácido. Por esto, los parámetros que cobran mayor importancia son las concentraciones iniciales de la Q (que afectará directamente la viscosidad de la solución), del ácido utilizado como solvente y del álcali utilizado como precipitante[7].

El entrecruzamiento de los materiales poliméricos se refiere a la formación de enlaces covalentes entre las cadenas de polímero. Estos enlaces afectan de manera importante las propiedades del material al restringir la movilidad de las cadenas. Los entrecruzamientos se forman mediante reacciones químicas iniciadas mediante calor, presión o bien el mezclado del material sin polimerizar o parcialmente polimerizado con agentes entrecruzantes. En la mayoría de los casos, los entrecruzamientos son irreversibles. En biomateriales, el entrecruzamiento es un método utilizado para prolongar el tiempo de degradación del material así como sus propiedades físicas y mecánicas. Además, en los biomateriales no se puede perder de vista la biocompatibilidad como una propiedad fundamental, por lo que el agente entrecruzante utilizado debe ser adecuado para la aplicación. Distintos agentes entrecruzantes y métodos de entrecruzamiento han sido probados con la Q. Generalmente se utilizan dos tipos de entrecruzamiento para la Q: en solución o en la superficie del material; es decir, en condiciones homogéneas y heterogéneas. En el primer tipo, se añade agente entrecruzante a la solución de Q y después esa solución es moldeada en alguna geometría. Por otra parte, en el entrecruzamiento superficial, una pieza de Q ya moldeada es sumergida en una solución entrecruzante. El glutaraldehído (GA), el hexametileno diisocianato y la epíclorhidrina (EC) son agentes entrecruzantes que han sido muy utilizados con la Q. Se ha reportado que el hexametileno diisocianato tiene una baja citotoxicidad; mientras que GA y EC por sí solos resultan altamente tóxicos y dañinos para las células, pero al formar enlaces entre las cadenas de polímero resultan ser inocuos. Se ha reportado que al utilizar los agentes entrecruzantes previamente mencionados en membranas de Q logran que éstas incrementen su módulo elástico pero con una menor elongación a la ruptura. Es decir, se logra incrementar la rigidez debido a la formación de enlaces en la estructura del polímero[8, 9].

En este trabajo se explora la posibilidad de entrecruzar Q con polietilén glicoles funcionalizados. Las membranas así obtenidas son caracterizadas y su comportamiento es comparado con membranas de Q sin entrecruzar. Para fines de comparación se reportan también resultados para membranas de Q entrecruzadas con GA.

Sección Experimental

Se utilizó Q de grado biomédico Biokyte-M suministrada por Vanson HaloSource (Seattle, WA) con un grado de acetilación de 19.2% y un peso molecular promedio de 358 kDa. Se prepararon soluciones acuosas al 2 % en peso de Q con una concentración de 1% en volumen de ácido acético al 99%. A algunas se les agregó agente entrecruzante, midiendo el porcentaje en peso con relación a la Q. Se utilizaron cuatro agentes entrecruzantes distintos. El primero fue GA. Los otros tres fueron éteres de diglicidil glicol,

preparados a partir de TEG y de otros dos polietilenglicoles de distintos pesos moleculares: Pluracol E400 (E400) y Pluracol E4000 (E4000) a los que se les agregan grupos epóxidos en los extremos de la cadena al hacerlos reaccionar con EC mediante una modificación del procedimiento reportado por Gu[10].

Se implementó un diseño experimental compuesto, central rotable, para membranas de Q entrecruzada con los entrecruzantes obtenidos a partir de E4000, E400 y TEG con la finalidad de conocer el efecto de la concentración de entrecruzante y su relación con la temperatura de reacción. Además se prepararon membranas de Q sin entrecruzar, como control, y membranas de Q entrecruzada con GA para comparar el desempeño de los nuevos entrecruzantes con un el desempeño de un entrecruzante típico. Para preparar las membranas de Q se utilizó el proceso húmedo de separación de fases. Se depositó una cantidad constante de solución de Q sobre un molde rectangular de vidrio y se secó hasta llegar a peso constante (pérdida del 97% de su peso) en una estufa de vacío a 60°C. Enseguida, el producto obtenido se sumergió en una solución de NaOH 1.1 N durante 24 horas. Posteriormente, se lavó con agua hasta neutralizar y se secó a peso constante en estufa de vacío a temperatura ambiente. Las membranas así obtenidas se caracterizaron mediante mediciones de porosidad y captación de agua con el fin de conocer su capacidad de reabsorber agua; también se sometieron a microscopía electrónica de barrido (SEM), calorimetría diferencial de barrido de temperatura modulada (MDSC) y pruebas universales de resistencia a la tensión.

Resultados y Discusión

Se midió la porosidad de todas las membranas fabricadas, seis muestras para cada experimento. En la Tabla 1, para membranas obtenidas con cada tipo de tratamiento (E4000, E400, TEG, GA y Q sin entrecruzar), se reporta el promedio de la porosidad ya que la variación dentro de cada grupo no fue significativa. Al comparar las pruebas de las membranas con los entrecruzantes preparados para este trabajo (E4000, E400, TEG), con el grupo de control de Q sin entrecruzar, las diferencias en la porosidad expresada como porcentaje no son significativas. Sin embargo, el grupo de membranas entrecruzadas con GA si presentó una variación significativa. En cuanto a la cantidad de agua retenida, en la Tabla 1 se reporta el promedio obtenido para las membranas sujetas a cada tipo de tratamiento. Todas las membranas preparadas con algún tipo de entrecruzante presentaron una menor capacidad de absorción de agua comparadas con respecto a las membranas de Q sin entrecruzar. La capacidad de hinchamiento y retención de agua de las membranas de Q entrecruzada fue menor que la de las membranas de Q del grupo de control, ya que fueron capaces de absorber entre 13.2 y 15 veces su peso en agua, cuando las membranas de Q sin entrecruzar absorben hasta 18.7 veces su peso. No hubo diferencias significativas en la capacidad de retención de agua de las membranas obtenidas con los distintos entrecruzantes probados. En otros estudios realizados con entrecruzamiento de Q se ha encontrado que es común la disminución de la capacidad de retener agua de la Q al entrecruzarla, sin importar el método de fabricación de la membrana o el tipo de entrecruzante utilizado. En algunos estudios se asocia este efecto con el pH del medio en el que se hidrata la membrana[11]. Sin embargo, en nuestro caso, el medio para hidratar todas las muestras fue agua destilada.

La única diferencia entre las muestras entrecruzadas y las de control es el número de moles sin entrecruzar de grupos amino expuestos en el medio.

Tabla 1 Porosidad y Capacidad de retención de agua de membranas de quitosana con y sin entrecruzante

	E4000	E400	TEG	GA	ninguno
Porosidad (%)	71.3±4.8	67.7±4.7	66.9±5.0	61.3±1.8*	72.4±3.7
Capacidad de retención de agua (%)	149.7±9.8*	143.8±9.4*	132.2±10*	142.0±3.5*	187.0±6.2

* estadísticamente presentan diferencias significativas

Fotografías tomadas mediante SEM muestran membranas homogéneas, de apariencia lisa, sólida, sin poros expuestos o visibles a 3500 aumentos. Tanto para las membranas entrecruzadas como para las no entrecruzadas se obtuvo el mismo tipo de imágenes. La Figura 1 muestra la apariencia de las membranas en su superficie así como en cortes transversales que se produjeron por fracturas de muestras congeladas con nitrógeno líquido.

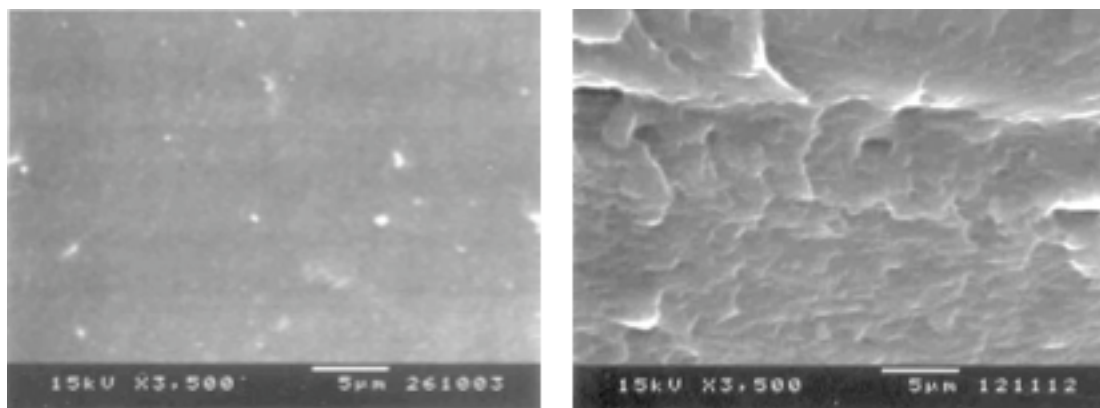


Figura 1 Fotografías SEM típicas para membranas de quitosán tomadas a 3500 aumentos. Superficie (izquierda) y corte transversal (derecha)

Un termograma típico de DSC para las membranas de Q, entrecruzadas o no, se muestra en la Figura 2. Debido a que Q puede absorber agua fácilmente, se adoptó el método de dos barridos a fin de eliminar los efectos del agua presente. El primer barrido en DSC muestra un pico endotérmico centrado en 110°C el cual se atribuye a la humedad absorbida y a puentes de hidrógenos presentes en las cadenas de Q. También se observa un pico exotérmico centrado en 325°C, el cual es consistente con reacciones de degradación. Ambos picos desaparecieron en el segundo barrido donde se observa una transición muy débil atribuible a la Tg de las membranas de Q ya degradadas, cuyo valor cae en la vecindad de los 37 °C para todas las membranas, entrecruzadas o no. Es interesante observar el hecho de que el entrecruzamiento presente en las membranas no prevaleció a la acción de altas temperaturas durante el primer barrido. Realizando el primer barrido en modo modulado, al separar las señales de calor reversible e irreversible no fue posible observar la Tg de las membranas debido a su alto peso molecular y cristalinidad. Estos resultados de calorimetría coinciden con resultados reportados para membranas de Q sin

entrecruzar o bien entrecruzadas con diversos agentes entrecruzantes distintos a los utilizados en este estudio [12-14]

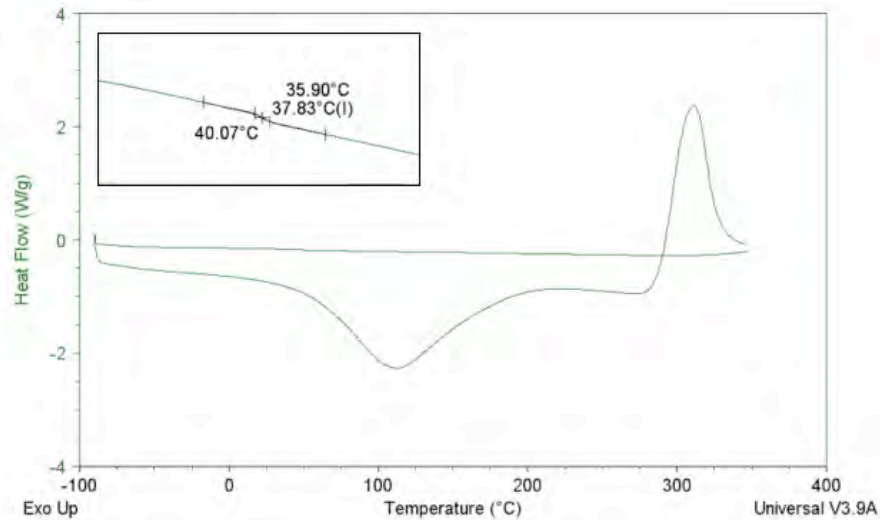


Figura 2 Termograma DSC típico para membranas de quitosán entrecruzadas o no. En el primer barrido se observan fenómenos no reversibles de evaporación y degradación. El inserto muestra una ampliación de la región donde la Tg de las membranas degradadas se observa durante el segundo barrido como una transición muy débil.

Con la finalidad de realizar una comparación del efecto del tipo de entrecruzante en los resultados de pruebas mecánicas, se seleccionaron las membranas con una mayor elongación para cada tipo de entrecruzante. La Figura 3(a) muestra el % de elongación de las muestras, en ella se aprecia que se lograron diferencias significativas con distintos tratamientos de las membranas. Para el caso de membranas preparadas con cada uno de los tres entrecruzantes obtenidos en este trabajo fué posible lograr porcentajes de elongación similares (alrededor del 50%).

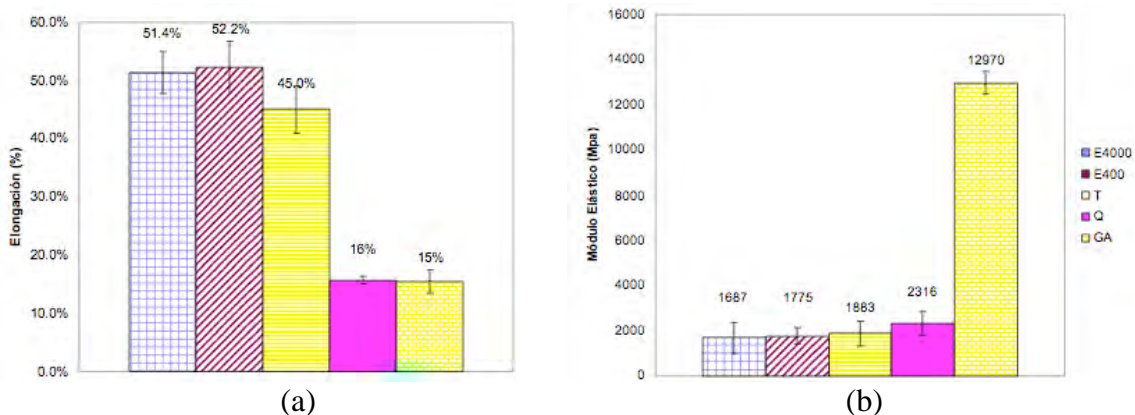


Figura 3 Comparación de propiedades mecánicas de membranas de Q con y sin entrecruzante: (a) % de elongación, (b) módulo elástico

La Figura 3(b) muestra los módulos elásticos para las mismas membranas. No existen diferencias significativas entre los módulos de la Q y los módulos de las membranas

entrecruzadas (exceptuando la membrana entrecruzada con glutaraldehído) debido probablemente a que los entrecruzantes preparados para este estudio aportan flexibilidad a la red contrario a lo que sucede con el glutaraldehído que reduce la movilidad de las cadenas.

Conclusiones

La capacidad de absorción de agua de las membranas de Q se vio afectada por las reacciones de entrecruzamiento, lo que se puede deber a interacciones entre la superficie del material y el medio (en este caso el agua). Los entrecruzantes preparados en este trabajo se sintetizaron a partir de polietilenglicoles de distintos pesos moleculares; estos entrecruzantes fueron capaces de aumentar significativamente el porcentaje de elongación de muestras sometidas a esfuerzos de tensión. No se logró establecer una relación entre el peso molecular del entrecruzante y las propiedades mecánicas de las membranas. El módulo de las membranas entrecruzadas que mostraron una mayor elongación fue muy similar al módulo de la Q sin entrecruzar, es decir, no se aumentó la rigidez intrínseca del material. Las reacciones de entrecruzamiento no tuvieron un efecto apreciable en la microestructura de las membranas fabricadas por el proceso húmedo de separación de fases. Las membranas entrecruzadas no presentan mejora en las propiedades térmicas en cuanto a resistencia a degradación. Los entrecruzantes preparados en este trabajo están siendo sometidos a pruebas biológicas para evaluar su biocompatibilidad al formar parte intrínseca de las membranas entrecruzadas.

Agradecimientos

Los autores están agradecidos con las siguientes instituciones por proveer los fondos necesarios para llevar a cabo este trabajo de investigación: el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, el Consejo Estatal de Ciencia y Tecnología de Jalisco y la Universidad de Guadalajara.

Referencias

- [1] L. K. Petersen, and B. Narasimhan, Combinatorial design of biomaterials for drug delivery: opportunities and challenges, *Expert Opin. Drug Deliv.*, 5 (2008) 837-846.
- [2] E. S. Place, N. D. Evans, and M. M. Stevens, Complexity in biomaterials for tissue engineering, *Nat. Mater.*, 8 (2009) 457-470.
- [3] R. Vasita, K. Shanmugam, and D. S. Katti, Improved biomaterials for tissue engineering applications: Surface modification of polymers, *Curr. Top. Med. Chem.*, 8 (2008) 341-353.
- [4] M. N. V. R. Kumar, R. A. A. Muzzarelli, C. Muzzarelli, H. Sashiwa, and A. J. Domb, Chitosan Chemistry and Pharmaceutical Perspectives, *Chemical Reviews*, 104 (2004) 6017-6084.
- [5] A. Di Martino, M. Sittinger, and M. V. Risbud, Chitosan: A versatile biopolymer for orthopaedic tissue-engineering, *Biomaterials*, 26 (2005) 5983-5990.

- [6] H. K. Dhiman, A. R. Ray, and A. K. Panda, Characterization and evaluation of chitosan matrix for in vitro growth of MCF-7 breast cancer cell lines, *Biomaterials*, 25 (2004) 5147-5154.
- [7] R. Sastre, S. De Aza, and J. San Román, *Biomateriales*, ed., CYTED, Madrid 2004.
- [8] M. G. Cascone, N. Barbani, C. Cristallini, P. Giusti, G. Ciardelli, and L. Lazzeri, Bioartificial polymeric materials based on polysaccharides, *J. Biomater. Sci.-Polym. Ed.*, 12 (2001) 267-281.
- [9] W. Cao, M. Cheng, Q. Ao, Y. Gong, N. Zhao, and X. Zhang, Physical, mechanical and degradation properties, and Schwann cell affinity of cross-linked chitosan films, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 16 (2005) 791-807.
- [10] X. Gu, I. Ikeda, and M. Okahara, Synthesis of Glycol Diglycidil Ethers Using Phase-Transfer Catalysis, *Synthesis*, 1885 (1985) 649-651.
- [11] I. Adekogbe, and A. Ghanem, Fabrication and characterization of DTBP-crosslinked chitosan scaffolds for skin tissue engineering, *Biomaterials Dedicated to Canadian Biomaterials Research*, 26 (2005) 7241-7250.
- [12] C. Y. Chuang, T. M. Don, and W. Y. Chiu, Synthesis and properties of chitosan-modified poly(acrylic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, 109 (2008) 3382-3389.
- [13] L. Deng, H. Qi, C. Yao, M. Feng, and A. Dong, Investigation on the properties of methoxy poly(ethylene glycol)/chitosan graft co-polymers, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 18 (2007) 1575-1589.
- [14] S. G. Caridade, R. M. P. da Silva, R. L. Reis, and J. F. Mano, Effect of solvent-dependent viscoelastic properties of chitosan membranes on the permeation of 2-phenylethanol, *Carbohydrate Polymers*, 75 (2009) 651-659.

COMPORTAMIENTO ELÉCTRICO DE UN MATERIAL COMPUESTO DE POLIANILINA SOMETIDO A DEFORMACIÓN TENSIL

T. del Castillo Castro¹, P. Herrera Franco², M.M. Castillo Ortega³

¹Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Apartado Postal No.130, Hermosillo, Sonora CP 83000, México- terecat@polimeros.uson.mx; ²Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán, Calle 43 No. 130 Col. Chuburná de Hidalgo, Mérida, Yucatán CP 97200, México- pherrera@cicy.mx; ³Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Apartado Postal No.130, Hermosillo, Sonora CP 83000, México- monicac@guaymas.uson.mx

Resumen

La posibilidad de que un material manifieste una respuesta eléctrica cuantificable en función de un esfuerzo o una deformación mecánica aplicada, potencia su aplicación como transductor en un sensor electromecánico. Tecnológicamente, los sensores electromecánicos se utilizan como detectores de actividad sísmica, dispositivos sensibles al tacto, medidores de presión, así como en aplicaciones médicas, fundamentalmente relacionadas con el seguimiento de alguna actividad física en el cuerpo humano.

En este trabajo se presenta un estudio sobre el comportamiento piezo-resistivo de un material compuesto de polianilina en una matriz termoplástica de poli(n-butil metacrilato). El estudio se llevó a cabo a tensión para diferentes composiciones del polímero electroconductor y se fundamentó con un análisis de la microestructura del material compuesto.

El estudio de la piezo-resistividad en las películas mostró comportamientos distintos según la composición de polímero electroconductor en la muestra, como consecuencia de la dependencia del mecanismo de transporte de carga eléctrica que se establece en el sistema con respecto a la microestructura del material. El sistema estudiado muestra una sensibilidad piezo-resistiva mayor que la presentada en dispositivos comerciales similares. Adicionalmente, se encontró linealidad y reversibilidad de la respuesta sensible en el rango de deformación elástica del material.

Introducción

Tecnológicamente, un dispositivo que cuantifique la deformación en un elemento es de vital importancia en el monitoreo de la estabilidad mecánica de estructuras civiles, así como en aplicaciones médicas, detectando la magnitud del movimiento de determinadas partes del cuerpo humano, lo cual constituye una técnica no invasiva para el control de la salud. Adicionalmente, los sensores electromecánicos se utilizan en dispositivos sensibles al tacto [1], medidores de presión [2], para la caracterización mecánica de nuevos materiales [3], detectores de actividad sísmica [4], entre otras aplicaciones.

De manera general, los dispositivos utilizados para medir la deformación generada por una carga mecánica se clasifican según su principio de transducción en piezo-eléctricos, piezo-magnéticos, piezo-ópticos, piezo-acústicos y piezo-resistivos. Los sensores de deformación piezo-resistivos son los más aplicados en la actualidad de acuerdo a la simplicidad de su tecnología, bajo costo y facilidad de operación.

En la actualidad, los sensores de deformación piezo-resistivos elaborados de materiales metálicos son los más distribuidos comercialmente. Sin embargo, éstos están limitados a intervalos de deformación pequeños y además exhiben una sensibilidad piezo-resistiva relativamente baja.

En este sentido, se han explorado otros materiales como candidatos a ser usados en sensores de esfuerzo/deformación, que manifiestan una mayor sensibilidad piezo-resistiva

que los conductores metálicos. En particular, se han reportado investigaciones realizadas en materiales compuestos electroconductores, tales como sistemas del copolímero estireno/butadieno/estireno y polianilina [5,6], tejidos elastoméricos recubiertos con polipirrol [7,8], poli(metil metacrilato) y nanotubos de carbón [9], entre otros materiales. De manera general, los sistemas estudiados manifiestan un intervalo amplio de sensibilidad piezo-resistiva, directamente determinado por la microestructura del material. Positivamente, los sistemas poliméricos muestran reversibilidad del comportamiento en el rango de deformación elástica, un intervalo mecánico amplio de aplicación y similitud en la respuesta resistiva en cualquier dirección de aplicación del esfuerzo.

En la actualidad se continúa el desarrollo de materiales que admitan un mayor rango mecánico y tiempo de funcionamiento, así como también se trabaja en la reproducibilidad, linealidad y rapidez de la respuesta eléctrica de estos sistemas sensibles. Al respecto, resulta de vital importancia el estudio del comportamiento piezo-resistivo de los materiales compuestos electroconductores en correlación con su microestructura; lo anterior con el propósito de lograr una sensibilidad mayor en los dispositivos electromecánicos.

El presente trabajo reporta el comportamiento eléctrico, mecánico y piezo-resistivo de películas compuestas de un polímero electroconductor: la polianilina (PANI), en una matriz termoplástica de poli(n-butil metracrilato). El estudio piezo-resistivo se llevó a cabo a tensión para diferentes composiciones del polímero electroconductor. Adicionalmente, se evaluó la reversibilidad de la respuesta electro-mecánica en el rango elástico de deformación.

Sección Experimental

Materiales

La PANI electroconductora fue obtenida mediante la polimerización en emulsión de la anilina en presencia del ácido n-dodecilbencenosulfónico (DBSA) [10]. La PANIDBSA fue analizada mediante espectroscopía de energía dispersiva y la composición más probable fue: $(C_6H_4NH)(C_{18}H_{29}SO_3)_{0.29} \cdot 2.3H_2O$. Elemento, composición encontrada (calculada): C, 71.47 (71.56); N, 6.28 (6.38); O, 20.34 (20.22); S, 1.91 (1.85). El peso molecular (PM) fue determinado mediante cromatografía de permeación de gel usando un equipo Agilent serie 1100, una columna Zorbax PSM-1000S y THF como solvente. La PANI tuvo un PM de 26,397 g/mol y una polidispersidad de 1.1. La conductividad eléctrica volumétrica, medida por el método estándar de dos puntos usando un electrómetro Keithley 2400 fue de 3.7×10^{-2} S/cm. El espectro de IR obtenido mediante un espectrofotómetro Nicolet Protegé 460 en una pastilla de KBr, mostró las bandas características de la forma conductora de la PANI y aquellas correspondientes al dopante DBSA.

Preparación de las películas compuestas de PANIDBSA/PBMA

Se prepararon películas de diferente proporción de PANIDBSA y PBMA, usando como dispersante el poli(vinil metil éter) (PVME) mediante la técnica de evaporación de solventes. El PVME se utilizó en una proporción en peso de 0.1 con respecto a la cantidad de PANIDBSA en el material compuesto [11]. Las películas de PANIDBSA/PBMA preparadas en este trabajo son identificadas de acuerdo al % en peso adicionado del polímero electroconductor.

Caracterización microestructural y morfológica de las películas de PANIDBSA/PBMA

Las películas fueron cortadas en tiras de 5 mm de ancho y 60 mm de largo. Sobre la superficie de las muestras cortadas se pegaron transversalmente tiras de cinta adhesiva que sirvieron como máscara para pintar electrodos de plata. Una vez retirada la máscara de

cinta, se midió la resistencia eléctrica (R) entre los electrodos de plata. La resistividad superficial (ρ_{\square}) se obtuvo como:

$$\rho_{\square} = \frac{R \cdot L}{W}$$

Siendo L el ancho de la película y W la distancia entre los electrodos de plata. La R se determinó usando los electrómetros marca *Keithley* modelo 2400 y modelo 6517.

Las propiedades mecánicas de las películas se evaluaron a tensión en una máquina de ensayos mecánicos marca *Minimat* equipada con una celda de carga de 200N. Las probetas se cortaron en forma rectangular con dimensiones de 45 x 5 mm. La distancia de prueba fue de 25 mm y se utilizó una velocidad de cabezal de 2 mm/min.

La morfología de la superficie de fractura de las películas ensayadas a tensión se observó en el microscopio electrónico JEOL JSM-6360LV. Previo a la observación, las muestras fueron recubiertas con oro.

Pruebas de piezo-resistividad para las películas de PANIDBSA/PVME/PBMA

El comportamiento piezo-resistivo de las películas fue evaluado durante un ensayo estático de tensión uniaxial en el arreglo experimental mostrado en la Figura 1. Los electrodos de cobre fueron conectados a un multímetro Fluke 189 con interfase, que permitió el registro de los valores de resistencia eléctrica en una PC durante la aplicación de una carga. El comportamiento piezo-resistivo se obtuvo de la correlación de los datos mecánicos y eléctricos con base al tiempo de duración del experimento.

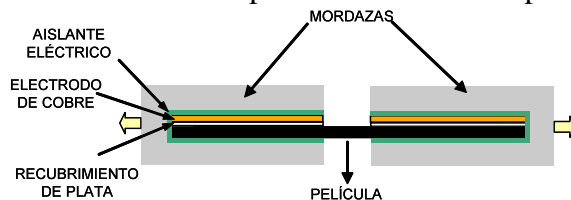


Figura 1. Representación del montaje de la muestra para el ensayo de piezo-resistividad

Resultados y Discusión

La Figura 2 muestra los valores de resistividad eléctrica de las películas en función del contenido de PANIDBSA. La curva muestra una disminución drástica de resistividad (aumento de conductividad) a concentraciones inferiores al 5 % de PANIDBSA. En el intervalo de composición de 5 % al 30 %, se observa solo una ligera disminución de resistividad. La dependencia de los valores de las propiedades eléctricas con respecto a la composición del material conductor se ajustó al modelo de percolación, considerando la densidad de los polímeros semejantes. El umbral de percolación obtenido (3 %) fue mucho menor que el calculado teóricamente (16-17%) para un sistema de partículas esféricas electroconductoras distribuidas aleatoriamente [12]. En general, la compatibilidad entre los constituyentes poliméricos asociada a su naturaleza química, el mecanismo de transporte de los portadores de carga, la complejidad de la morfología del agregado conductor, entre otros factores, determina la diferencia entre el valor experimental encontrado y el determinado mediante simulaciones del modelo de percolación.

Las propiedades mecánicas del material compuesto en función de la composición de PANIDBSA, son mostradas en la Figura 3. La PANI es considerada un polímero rígido debido a su naturaleza aromática y a las fuertes interacciones que se establecen entre sus cadenas. De acuerdo a lo anterior, el aumento de la concentración de PANI incrementa el módulo de Young y el porcentaje de deformación en el material compuesto. Sin embargo,

la adición del polímero electroconductor mejora la resistencia a la tensión de las películas. Este comportamiento es atribuido a una distribución homogénea de las partículas conductoras en la matriz termoplástica como consecuencia de posibles interacciones de Van der Waals entre los componentes del sistema.

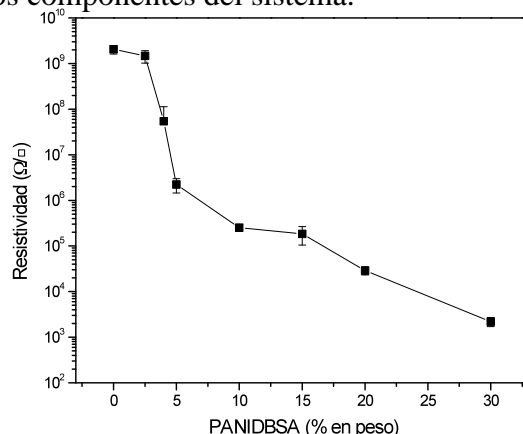


Figura 2. Resistividad eléctrica de las películas de PANIDBSA/PVME/PBMA en función del contenido de PANIDBSA

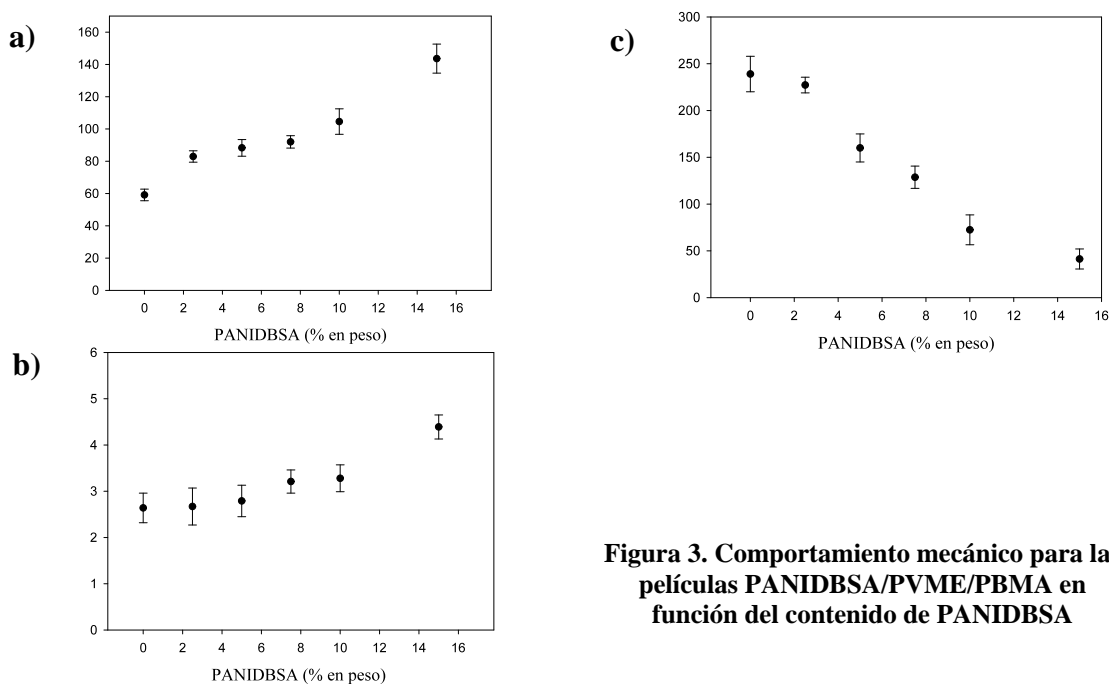


Figura 3. Comportamiento mecánico para las películas PANIDBSA/PVME/PBMA en función del contenido de PANIDBSA

Las imágenes de la superficie de fractura para películas que contienen 5 %, 10 % y 15 % son mostradas en la Figura 4a-c, respectivamente. El análisis cualitativo revela la presencia de los aglomerados de PANIDBSA bien incorporados en la matriz después de la fractura. Lo anterior indica una buena adhesión entre ambas fases, lo que corrobora la existencia de interacciones entre los componentes del material, mencionada previamente.

La dependencia piezo-resistiva fue estudiada para películas con un contenido de PANIDBSA cercano al umbral de percolación: 4 % y 5 % y también, para aquellas con concentraciones mayores: 10 % y 15 %. La Figura 5 muestra el comportamiento de la resistencia eléctrica de las distintas películas en función de la deformación. Por encima del umbral de percolación, la deformación mecánica del material compuesto conlleva la ruptura

o distorsión de la red formada por los agregados de PANIDBSA en la matriz aislante. El aumento de la distancia o la pérdida de contacto físico entre las partículas reduce la posibilidad de que ocurra el transporte de carga a lo largo de la red conductora, aumentando la resistencia eléctrica del material.

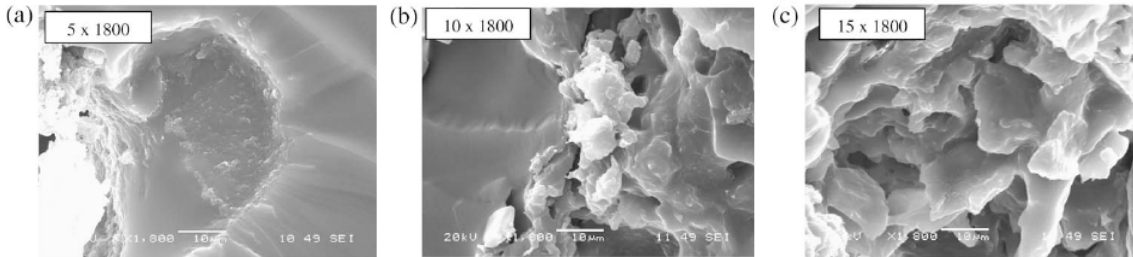


Figura 4. Micrografías de la superficie de fractura para las películas: (a) PANIDBSA(5%)/PBMA, (b) PANIDBSA(10%)/PBMA y (c) PANIDBSA(15%)/PBMA.

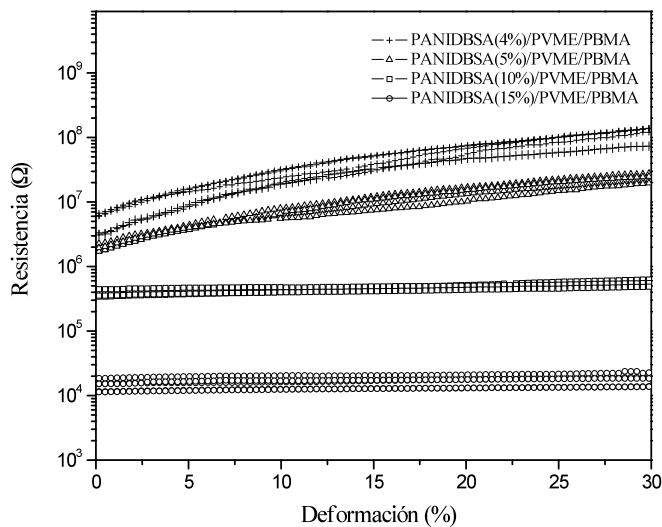


Figura 5. Cambio de la resistencia eléctrica en función de la deformación para películas con diferente contenido de PANIDBSA

El comportamiento piezo-resistivo hasta un 30 % de deformación difiere según la composición de la película. La Tabla 1 muestra el ajuste matemático de las tendencias promedio para cada tipo de película. Durante la deformación tensil de las películas ocurre una disminución de la concentración efectiva de la PANIDBSA. De acuerdo a ello, la dependencia de la resistencia eléctrica con la deformación debe ser similar pero recíproca al comportamiento de las propiedades eléctricas con respecto a la concentración de polímero electroconductor (modelo de percolación). Tomando en cuenta que matemáticamente el modelo de percolación satisface una ecuación potencial, resulta congruente que el ajuste de los datos para las películas de contenido de PANIDBSA de 4% y 5% en peso, haya sido adecuado para la ecuación de potencia $y=a(x-b)^c$. Algunos autores han reportado similares ajustes de la dependencia piezo-resistiva en otros sistemas compuestos [6,13].

En contraste, las películas de mayor contenido de PANIDBSA (10% y 15%) presentan una tendencia lineal hasta el 30% de deformación. Esta diferencia será argumentada más adelante.

Tabla 1. Ajuste matemático de la dependencia de la resistencia eléctrica con respecto a la deformación para películas compuestas de diferente composición

Película	Ecuación ^a	Coefficiente de ajuste
PANIDBSA(15%)/PVME/PBMA	$R = 93.12 d + 1.36 \cdot 10^4$.9964 ^b
PANIDBSA(10%)/PVME/PBMA	$R = 5.28 \cdot 10^3 d + 3.82 \cdot 10^3$.9956 ^b
PANIDBSA(5%)/PVME/PBMA	$R = 1.83 \cdot 10^4 (d + 10.23)^{2.02}$.9992 ^c
PANIDBSA(4%)/PVME/PBMA	$R = 3.69 \cdot 10^4 (d + 9.10)^{2.21}$.9998 ^c

^aLa resistencia eléctrica se identifica como R y el % de deformación como d

^bCoefficiente de correlación (r)

^cCoefficiente de determinación (r^2)

El factor de sensibilidad (K) cuantifica la intensidad de la respuesta piezo-resistiva. Matemáticamente, K se define como:

$$K = \frac{\Delta R}{R_0 \cdot \varepsilon}$$

donde ΔR representa el cambio de resistencia eléctrica, R_0 la resistencia inicial y ε identifica la deformación. La Tabla 2 presenta los valores de K para las diferentes películas. Se destaca que la sensibilidad de las películas es superior a menores contenidos de polímero electroconductor.

Tabla 2. Factor de sensibilidad piezo-resistiva (K) según la composición de las películas

Película	K
PANIDBSA(15%)/PVME/PBMA	0.8
PANIDBSA(10%)/PVME/PBMA	1.4
PANIDBSA(5%)/PVME/PBMA	21.3
PANIDBSA(4%)/PVME/PBMA	31.2

El transporte de carga en los materiales compuestos de polímeros electroconductores en una matriz aislante, se puede llevar a cabo por el contacto físico de los agregados electroconductores al formar trayectorias continuas en la matriz (efecto de percolación, conductividad óhmica) o por el efecto túnel de la mecánica cuántica que implica el paso de los portadores de cargas bajo las barreras de potencial que establecen las regiones no conductoras. A concentraciones cercanas al umbral de percolación, cualquier distorsión de la distancia entre los agregados conductores puede generar una barrera de potencial no superable por los portadores de carga, produciendo un cambio drástico en las propiedades eléctricas del material compuesto. Por el contrario, a concentraciones muy por encima de la crítica, la proximidad entre los agregados electroconductores aumenta y la probabilidad de contacto entre estos agregados también se incrementa. En este sentido, la probabilidad de desconectar la red electroconductor por una deformación mecánica es menor para concentraciones de PANIDBSA muy por encima del umbral de percolación. En consecuencia, la sensibilidad piezo-resistiva encontrada en los materiales de concentraciones cercanas al umbral de percolación es mayor que la de composiciones mayores, así como también explica las diferencias encontradas en los modelos de ajuste al comportamiento de la resistencia en función de la deformación entre las distintas composiciones analizadas (Tabla 2).

El análisis general de la reversibilidad para las películas de 10 %, 5 % y 4 % de PANIDBSA demostró que la magnitud de los cambios en la resistencia eléctrica es reproducible y que la histéresis es ligera, en el rango elástico de deformación.

Conclusiones

Las películas compuestas de polianilina dopada con el ácido n-dodecibenceno sulfónico en una matriz de poli(n-butil metacrilato), usando como dispersante el poli(vinil metil éter), mostraron una dependencia de sus propiedades eléctricas con respecto a la composición de material electroconductor, ajustable al modelo de percolación descrito para materiales heterogéneos. El comportamiento de la resistencia mecánica del material compuesto en función del contenido de polianilina demostró un efecto sinérgico entre los componentes de la película. El estudio de la piezo-resistividad en las películas mostró comportamientos distintos según la composición de polímero electroconductor en el material, como consecuencia de la dependencia del mecanismo de transporte de carga eléctrica que se establece en el sistema con respecto a la microestructura del material. Los valores del factor de sensibilidad piezo-resistiva alcanzados en las películas de concentraciones cercanas al umbral de percolación, así como la reversibilidad del comportamiento obtenida durante 5 ciclos de aplicación/liberación de la deformación, en el intervalo elástico de elongación, demuestran la potencialidad del sistema estudiado como un elemento transductor electromecánico.

Agradecimientos

T. Del Castillo-Castro agradece al CONACYT, por el apoyo económico otorgado, dentro de la convocatoria 2007-2008 para estancias posdoctorales, en el programa de Apoyos Vinculados al Fortalecimiento de la Calidad del Posgrado Nacional. Los autores también agradecen al M.C. Javier Iván Cauich por su ayuda en el desarrollo experimental de la investigación, así como a la M.C. Tanit Toledano por las imágenes de SEM.

Referencias

1. Grigori Evreinov, Roope Raisamo, *Sensor and Actuators A* 2005, 123-124, 204.
2. A. V. Shirinov, W. K. Schomburg, *Sensors and Actuators A* 2008, 142, 48.
3. Horacio Dante Espinosa, *Mechanics of Materials* 1998, 29, 219.
4. E. L. Majer, T. W. Doe, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Science & Geomechanics Abstracts* 1986, 23, 185.
5. Hong-Quan Xie, Yong-Mei Ma, Jun-Shi Guo, *Polymer* 1998, 40, 261.
6. S. Radhakrishnan, Swarnendu B. Kar, *Sensors and Actuators A* 2005, 120, 474.
7. J. Wu, D. Zhou, C.O. Too, G.G. Wallace, *Synthetic Metals* 2005, 155, 698.
8. Y. Li, X.Y. Cheng, M.Y. Leung, J. Tsang, X.M. Tao, M.C.W. Yuen, *Synthetic Metals* 2005, 155, 89.
9. Giang T. Pham, Young-Bin Park, Zhiyong Liang, Chuck Zhang, Ben Wang, *Composites: Part B* 2008, 39, 209.
10. Jan-Erik Österholm, Yong Cao, Floyd Klavetter, Paul Smith, *Polymer* 1994, 35, 2902.
11. M.M. Castillo-Ortega, D.E. Rodríguez, J.C. Encinas, M. Plascencia, F.A. Méndez-Velarde, R. Olayo, *Sensors and Actuators B* 2002, 85, 19.
12. Scher H, Richard Zallen, *J Chem Phys* 1970, 53, 3759.
13. Hrehorova Erika, Bliznyuk Valery N, Pud Alexander A, Shevchenko Valery V, Fatyeyeva Kateryna Yu, *Polymer* 2007, 48, 4429.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES DE REDES INTERPENETRADAS SENSIBLES A TEMPERATURA Y PH FORMADAS POR POLI(ACRILAMIDA) Y POLI(ÁCIDO- γ -GLUTÁMICO)

D. E. Rodríguez^{1*}, M. M. Castillo-Ortega¹, J. Romero-García² y A. Ledesma²

¹ *Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora,*

² *Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila*

^{1*} *Hermosillo, Sonora C.P. 83000 México, E-mail: dorarguez@hotmail.com*

Tomando en consideración las buenas propiedades de hinchamiento de la poliacrilamida, así como las propiedades de biodegradabilidad y biocompatibilidad del biopolímero poli (ácido- γ -glutámico); en el presente trabajo, se llevó a cabo la preparación de hidrogeles de redes interpenetradas de poliacrilamida (PAAm) y poli (ácido- γ -glutámico) (γ -PGA) en diferentes proporciones molares de PAAm/ γ -PGA. Se analizó el efecto de la temperatura sobre las propiedades de hinchamiento de los hidrogeles sintetizados, el hidrogel de γ -PGA presentó mayor capacidad de hinchamiento en agua desionizada a 25 y 37 °C en comparación al hidrogel de PAAm, y los hidrogeles de redes interpenetradas formadas por PAAm y γ -PGA presentaron valores de razón de hinchamiento intermedios a los presentados por los polímeros individuales, por otra parte la razón de hinchamiento se incrementó con el contenido de γ -PGA en el hidrogel y con el incremento de temperatura. Por otra parte, se analizó la existencia de interacción entre ambos polímeros mediante espectroscopía de infrarrojo y calorimetría diferencial de barrido.

Introducción

Los hidrogeles son un tipo de materiales poliméricos muy estudiados en la actualidad debido a sus atractivas propiedades de hinchamiento y sinéresis. Estos materiales constan de redes poliméricas entrecruzadas hinchadas en agua o fluidos biológicos. Se caracterizan por su sensibilidad a estímulos por lo que son capaces de responder a ciertos cambios ambientales tales como pH, temperatura, campos electromagnéticos, fuerza iónica, entre otros. Con base en estas propiedades, los hidrogeles poliméricos han sido objeto de estudio para la obtención de materiales con aplicación en campos de bioingeniería, biotecnología, medicina, farmacia, agricultura, industria alimenticia, entre otros¹⁻⁶. Es así como se han reportado numerosos trabajos basados en la preparación de hidrogeles de redes poliméricas interpenetradas (IPNs), cuya finalidad radica en la obtención de un material con propiedades de hinchamiento características de los hidrogeles, aunado a mejores propiedades mecánicas. Entre las redes que forman las IPNs no hay formación de enlaces covalentes, cada red mantiene sus propiedades, pero sí se puede variar de forma independiente la proporción de cada red^{3, 7-9}.

La poliacrilamida (PAAm) es uno de los principales polímeros estudiados en este tipo de sistemas, debido a que presenta buenas propiedades de hinchamiento^{8, 9}. Por otra parte, el poli(ácido- γ -glutámico) (γ -PGA) es un biopolímero obtenido por un método

biológico, el cual posee buenas propiedades de hinchamiento, así como biocompatibilidad y biodegradabilidad^{10,11}; de lo anterior surgió el interés de estudiar la síntesis y principales propiedades de sistemas de IPNs elaboradas mediante la combinación de ambos polímeros.

Sección Experimental

Obtención del poli(ácido- γ -glutámico)

El poli(ácido- γ -glutámico) fue obtenido mediante la inoculación de la bacteria *Bacillus Licheniformis* en un medio de cultivo conteniendo los nutrientes necesarios para el cultivo de esta bacteria y la producción del poli(ácido- γ -glutámico), se mantuvo en incubación a 37 °C durante 96 h manteniendo agitación mecánica de 300 rpm. El paquete celular fue separado mediante centrifugación a 15000 rpm durante 30 min.

Método de purificación

La purificación del γ -PGA se llevó a cabo mediante el proceso de diálisis en agua desionizada con pH=3, durante 16 horas. El γ -PGA puro se secó mediante liofilización.

Síntesis de redes interpenetradas de poli(acrilamida)/poli(ácido- γ -glutámico)

Las IPNs de PAAm- γ -PGA se sintetizaron utilizando el método secuencial. De esta manera, primeramente se llevó a cabo la síntesis del hidrogel de γ -PGA usando como disolvente al DMSO y dibromopentano como agente de entrecruzamiento), posteriormente éste hidrogel fue hinchado en una solución patrón de acrilamida (AAM) al 30%, una solución de persulfato de amonio (PSA) (iniciador); y N, N, N', N'- tetrametiletilendiamina (TEMED) (catalizador), con lo que se obtuvieron las redes interpenetradas, posteriormente se lavaron en agua desionizada durante 48 horas y fueron secadas mediante liofilización.

Cinéticas de hinchamiento

Para llevar a cabo las cinéticas de hinchamiento, primeramente se obtuvo el peso del gel seco, enseguida el gel fue sumergido en agua desionizada, y se obtuvo el peso del gel hinchado a diferentes tiempos hasta llegar al equilibrio de hinchamiento. Posteriormente se determinó la razón de hinchamiento (δ) utilizando la siguiente ecuación:

$$\delta = \frac{W_s - W_d}{W_d} \quad \text{donde } W_s \text{ es el peso del hidrogel hinchado y } W_d \text{ es el peso del gel seco.}$$

Espectroscopía de Infrarrojo

El análisis de espectroscopía de Infrarrojo se realizó en pastillas del hidrogel seco mezclado con KBr; este estudio se realizó con la finalidad de determinar si existe algún tipo de interacción entre ambos polímeros, mediante el análisis de desplazamiento de las bandas de absorción correspondientes a los grupos funcionales de PAAm y γ -PGA.

Calorimetría diferencial de barrido

Este análisis se realizó con la finalidad de reforzar los resultados obtenidos por espectroscopía de infrarrojo. Se analizaron los desplazamientos del valor de la temperatura de transición vítrea (T_g) de ambos polímeros independientes y en comparación a las IPNs.

Resultados y Discusión

Se sintetizaron hidrogeles de IPNs de composición molar de PAAm/ γ -PGA de 100/0, 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25 y 0/100.

En las cinéticas de hinchamiento a 25 y 37 °C el hidrogel de γ -PGA presentó un valor de razón de hinchamiento en el equilibrio de 35.8 y 40.3, respectivamente, mientras que para el hidrogel de PAAm fue de 5.8 y 5.9, respectivamente, por otra parte, los hidrogeles de IPNs de PAAm/ γ -PGA presentaron valores de razón de hinchamiento intermedios a los valores presentados por los hidrogeles de polímeros individuales (Fig. 1 y 2).

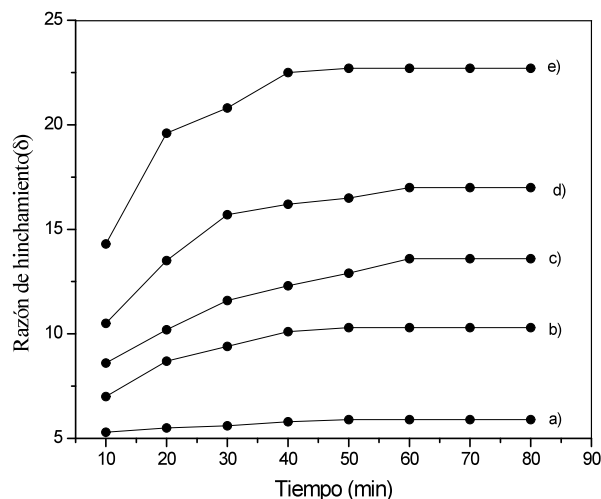


Figura 1. Razón de hinchamiento en agua a 25 °C, correspondiente a hidrogeles de PAAm/ γ -PGA. a)95/5, b)90/10, c)85/15, d)80/20, e)75/25

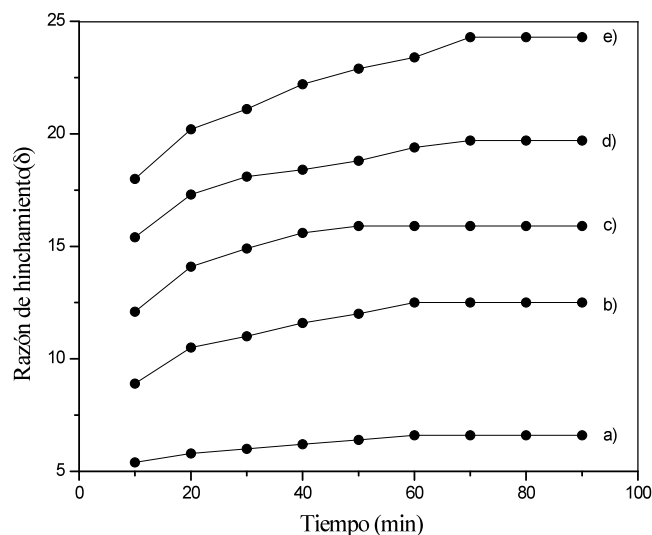


Figura 2. Razón de hinchamiento en agua a 37 °C, correspondiente a hidrogel de PAAm/ γ -PGA. a)95/5, b)90/10, c)85/15, d)80/20, e)75/25

En general, en las cinéticas de hinchamiento en agua desionizada utilizando ambas temperaturas se observó un incremento de la razón de hinchamiento relacionado con el incremento del contenido de γ -PGA en los hidrogel, lo que se fundamenta en el alto carácter hidrofílico del γ -PGA, lo que le permite presentar un alto hinchamiento en agua. Se observó también un incremento en la razón de hinchamiento al transcurrir el tiempo de contacto con el agua.

En el estudio del efecto de la temperatura sobre las propiedades de hinchamiento se observó un incremento de la razón de hinchamiento con el incremento de la temperatura el cual puede ser justificado mediante la disociación de puentes de hidrogeno intercadena o intracadena causado por el incremento de la temperatura.

En La cinéticas de hinchamiento realizadas a pH 3, 7 y 10 se observó el mismo comportamiento que en el estudio anterior. Por otra parte en este estudio se observó una mayor capacidad de hinchamiento basada en el incremento de pH, de tal manera que los hidrogel presentaron valores más altos de razón de hinchamiento en la cinética realizada a pH 10 (Figura 3). Con este estudio podemos concluir que los hidrogel de IPNs formados por PAAm/ γ -PGA presentan sensibilidad hacia cambios de pH.

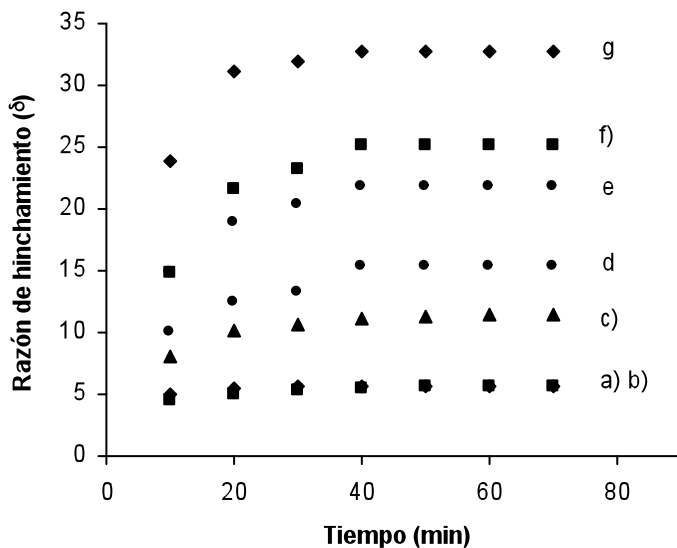


Figura 3. Razón de hinchamiento en solución buffer a pH=10 a 25 °C, correspondientes a hidrogeles de PAAm/γ-PGA. a)100/0, b)95/5, c)90/10, d)85/15, e)80/20, f)75/25, g)0/100

Finalmente, mediante los estudios realizados por espectroscopía de infrarrojo y calorimetría diferencial de barrido podemos deducir que si existe interacción entre ambos polímeros y considerando los grupos funcionales presentes en cada polímero podemos deducir la existencia de interacción mediante puentes de hidrógeno. En la Figura 4 se muestran los espectros de infrarrojo correspondientes a los hidrogeles analizados.

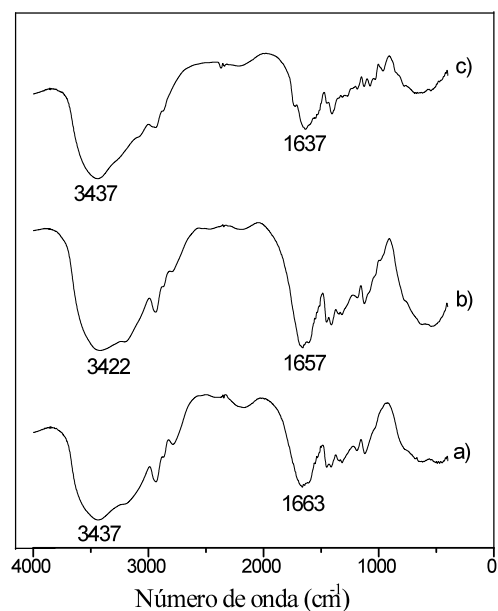


Figura 4. Espectros de infrarrojo correspondientes a hidrogeles: a)PAAm, b)IPNs, c) γ -PGA

Conclusiones

Se sintetizaron hidrogeles de IPNs con diferente composición molar de PAAm/ γ -PGA. La razón de hinchamiento de los hidrogeles se incrementó con el tiempo de contacto con la solución, contenido de γ -PGA, con el incremento de la temperatura, y con el incremento del pH. Mediante los estudios realizados por espectroscopía de infrarrojo y calorimetría diferencial de barrido podemos sugerir la existencia de interacción entre PAAm y γ -PGA mediante puentes de hidrógeno.

Agradecimientos

Agradecemos al PROMEP por el apoyo otorgado para la realización del presente proyecto de investigación

Referencias

1. Y. E. Shapiro, *Journal of colloid and interface science* 1999, 212, 453
2. L. I. Valuev, V. V. Chupov, G. A. Sytov, I. M. Shakhnazarova, L. N. Kislaya, V. A. Sinoni, and N. A. Platë, *Polymer Science series A* 1995, 37/5, 511
3. H. S. Shin, S. Y. Kim, Y. M. Lee, K. H. Lee, S. J. Kim, and C. E. Rogers, *Journal of Applied Polymer Science* 1998, 69, 479
4. N. Kayaman, A. Erarslan, O. Okay, and B. M. Baysal, *Journal of Applied Polymer Science* 1998, 67, 805
5. J. Woo, S. yeon, S. Soo, Y. Moo, K. Hyun, and S. Jeang, *Journal of Applied Polymer Science* 1999, 73, 113
6. B. Isik, *Journal of Applied Polymer Science* 2004, 91
7. J. Byun, Y. M. Lee, and C. S. Cho, *Journal of Applied Polymer Science* 1996, 61, 697
8. L. Liang, and E. Ruckenstein, *Journal of Membrane Science* 1993, 106, 167
9. T. Aoki, M. Kawashima, H. Katano, K. Sanui, N. Ogata, T. Okano and Y. Sakurai, *Macromolecules*, **27**, 947
10. R. A. Gross, G. A. Birrer, A. M. Cromwick, S. A. Giannos, and S. P. McCarthy, *Biotechnological Polymers: Medical Pharmaceutical and Industrial Applications*, Ed. Technomic Publishing Co., 1993
11. M. Kunioka, and H. J. Choi, *Journal of Environmental Polymer Degradation* 1996, 4/2

EVALUACIONES TÉRMICAS DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y ÓPTICAS DE PELÍCULAS RADIOCRÓMICAS

F. Gómez-Galván and H. Mercado-Uribe

*Cinvestav-Monterrey, Vía del Conocimiento 201, PIIT, Autopista al Aeropuerto, Km. 9.5, Apodaca, N.L., 66600, México
e-mail: hmercado@cinvestav.mx*

Resumen

Por más de una década los polímeros conocidos como películas radiocrómicas (PTR) se han usado ampliamente en física médica para evaluar la uniformidad de haces de radiación y medir distribuciones de dosis. La temperatura es un factor importante que afecta las propiedades de la película, por lo tanto, se necesita conocer el comportamiento térmico de ellas para usarlas apropiadamente. Hasta ahora, sólo métodos ópticos han sido utilizados para estudiar la respuesta de las PTR previamente expuestas a radiación, como función de la temperatura. En este trabajo investigamos el uso de un método dieléctrico complementario desarrollando un dispositivo experimental que permite medir simultáneamente las propiedades dieléctricas y ópticas de las PTR. Las mediciones fueron realizadas en tiempo real incrementando la temperatura gradualmente de 27 a 48 °C en películas EBT y MD-55 previamente expuestas a radiación UV. Encontramos en ambos casos que el espectro óptico se desplaza hacia longitudes de onda más cortas con el incremento de la temperatura y la permitividad dieléctrica decrece. Mientras la pérdida dieléctrica se incrementa para la película EBT y decrece para la MD-55. El mecanismo de entrecruzamiento inducido por radiación y la movilidad de las estructuras constitutivas de las películas están fuertemente determinados por la morfología.

1. Introducción

La película de tinte radiocrómico (PTR) es un material polimérico que en la última década ha sido muy usada en el área de física médica para medir dosis de radiación y evaluar uniformidad y distribución de dosis de diversas fuentes como: electrones [1,2], rayos γ [1,3], ultravioleta (UV) [4], protones [5,6] e iones pesados [7].

En el caso de las películas radiocrómicas EBT y MD-55, la capa sensible está formada de moléculas monoméricas de diacetileno [8] que se unen cuando la radiación incide sobre ellas creando largas cadenas poliméricas, las cuales son responsables de la coloración de la película. Esto se traduce físicamente en un cambio en la densidad óptica (DO), que es proporcional a la dosis absorbida [9].

Cuando se inserta un polímero en un capacitor, se produce un desplazamiento de cargas en el material. La razón de la carga almacenada Q a la diferencia de potencial V aplicado entre las dos placas paralelas se conoce como capacitancia C ($C=Q/V$), también expresada como $C_p=\epsilon' C_0$, donde C_0 es la capacitancia del vacío (sin dieléctrico) y ϵ' es la parte real de la permitividad relativa compleja ($\epsilon^*=\epsilon'-i\epsilon''$), que se relaciona con la energía almacenada en el medio, mientras la parte imaginaria se relaciona con la disipación de energía por las

oscilaciones. Cuando el campo eléctrico es oscilante, ocurren diferentes procesos en función de la frecuencia, por ejemplo, alrededor de 1 MHz, las cargas se mueven induciéndose dipolos eléctricos (polarización), pero esta orientación es un proceso que no se produce instantáneamente y se expresa por la tangente de la pérdida dieléctrica o factor de disipación, $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$. Al aplicar energía térmica al material, la orientación dipolar tiene que vencer la resistencia a la agitación térmica y la resistencia que ofrecen las moléculas adyacentes, lo que origina una fricción mecánica y disipación de energía.

Los procesos de polarización en los polímeros dependen de fuerzas primarias (dentro de la cadena) y secundarias (fuera de la cadena). Dentro de estas últimas se encuentran las interacciones tipo van der Waals [11]. Los movimientos moleculares ejecutados durante la polarización dependen de la temperatura, por lo que las fuerzas que se disocian con mayor facilidad son las de tipo van der Waals. Por lo tanto, la temperatura influye fuertemente en la estructura del polímero.

Diferentes movimientos moleculares ocurren sucesivamente en el polímero conforme se incrementa la temperatura, a los cuales se les llama α , β , γ , etc., en orden de aparición de mayor a menor temperatura. Se considera que los procesos de relajación α surgen de los movimientos cooperativos micro-Brownianos de la cadena principal del polímero, mientras que los β se originan a partir de movimientos de cadenas laterales [11].

Hasta la fecha, el efecto de la radiación (sin considerar la influencia de la temperatura) sobre la PTR se ha evaluado sólo por métodos ópticos [12-16]. El mecanismo de respuesta es electrónico [17]. La respuesta de la PTR a la radiación está influenciada por la temperatura [10], por lo que es importante conocer su comportamiento térmico para usarlas eficientemente. Diversos estudios se han dedicado a entender este comportamiento en películas EBT y MD-55 expuestas a radiación ionizante [1,8,18-20], sometiénolas a temperaturas de alrededor de 25 hasta 50 °C y evaluándolas mediante estos métodos se observa un corrimiento del pico de máxima absorción hacia longitudes de onda menores.

El objetivo principal de este trabajo es evaluar el efecto de la temperatura en películas de tinte radiocrómico expuestas a radiación ultravioleta, usando simultáneamente métodos dieléctricos y ópticos.

2. Método experimental

2.1 Materiales

Se utilizaron dos tipos de películas radiocrómicas conocidas como EBT y MD-55. Estas fueron recortadas en tiras de 11 cm x 2.6 cm. Las películas EBT consisten de dos capas de poliéster, cada una de 97 μm de espesor. Entre estas capas hay a su vez dos capas sensibles de 17 μm cada una, separadas por una capa de poliéster de 6 μm . Las películas MD-55 consisten de dos capas de poliéster de 67 μm , entre las cuales se encuentran dos capas sensibles, cada una de 16 μm separadas por una región de dos capas adhesivas y poliéster. Las películas son originalmente transparentes y se tornan progresivamente azules de acuerdo con la energía absorbida por la radiación. Las películas EBT tienen dos picos

principales de absorción localizados en la región visible, aproximadamente a 585 nm y a 636 nm. Para las películas MD-55 los picos se encuentran alrededor de 615 nm y 675 nm.

2.2 Mediciones

Las películas fueron irradiadas a temperatura ambiente a diferentes irradiancias (tiempos de exposición) dependiendo de la sensibilidad de las mismas: para EBT, 120 y 180 s y para MD-55, 30, 150 y 240 s. Las irradiaciones se llevaron a cabo con una fuente de luz UV HP-120 cuyo rango de longitud de onda es de 300-600 nm y una irradiancia máxima de emisión de 15 mW/cm². Las evaluaciones de las películas previamente irradiadas fueron llevadas a cabo mediante un arreglo experimental cuya pieza central es un portamuestras hecho de dos piezas de aluminio, una de las piezas tiene internamente un canal sobre la superficie que sirve para introducir la película delgada una vez que los bloques han sido unidos. Además, cada pieza de aluminio tiene en su interior un disco de acero herméticamente insertado formando conjuntamente un capacitor. Para controlar la temperatura del sistema se usa un calentador Thermo Electron (Haake DC10) que bombea agua caliente dentro de cámaras internas en los bloques metálicos. Para medir la densidad óptica, dos fibras ópticas fueron situadas una enfrente de la otra, a través de agujeros hechos a los lados de los bloques de aluminio. Una de estas fibras es conectada a un espectrómetro Ocean Optics HR4000CG-UV-NIR, operado por una computadora en un rango de longitud de onda de 200-1050 nm, con una resolución óptica de 0.75 nm FWHM. La otra fibra óptica es situada enfrente de una lámpara de halógeno para medir la transmitancia de la película. La permitividad dieléctrica (ϵ') y la pérdida dieléctrica (ϵ'') de las películas fueron medidas usando un medidor LCR modelo 4284A, que opera en un rango de 20 Hz-1 MHz y una precisión de $\pm 0.05\%$ y $\pm 0.0005\%$, respectivamente. Las mediciones fueron tomadas cada 3 °C en un rango de temperatura de 27 a 48 °C, midiendo a la vez, el espectro óptico, el valor de la capacitancia y el factor de disipación. Después de cada incremento de temperatura, se esperaron aproximadamente 20 minutos para que el sistema alcanzara el equilibrio térmico. El tiempo de integración del espectrómetro varió de 2.5 a 3.5 segundos. Las mediciones eléctricas se realizaron a una frecuencia de 1 MHz, con un voltaje de oscilación de 1 V.

3. Resultados y discusión

Las figura 1 muestra los espectros ópticos de las películas EBT y MD-55 irradiadas a 137 (120 s) y 171 mW/cm² (150 s), respectivamente, y medidas a temperaturas de 27 a 48 °C. Se puede observar en ambas películas que a medida que aumenta la temperatura, el espectro se desplaza hacia longitudes de onda menores (como se ha reportado previamente [20,21]), es decir, en ambos casos la magnitud de la energía térmica KT del sistema, es capaz de modificar la estructura de las películas, específicamente, los enlaces de la cadena polimérica inducida por radiación UV. Para la película EBT el pico de máxima absorción se desplaza alrededor de 0.62 nm/°C, y para la MD-55, 0.8 nm/°C (ver el recuadro interno de las figuras 1a-b, que muestran el promedio de tres películas expuestas a la misma irradiancia). La figura 2 muestra la permitividad dieléctrica (ϵ') en función de la temperatura para las películas EBT (cuadrados) y MD-55 (círculos). Ambas gráficas muestran un decremento de ϵ' conforme aumenta la temperatura.

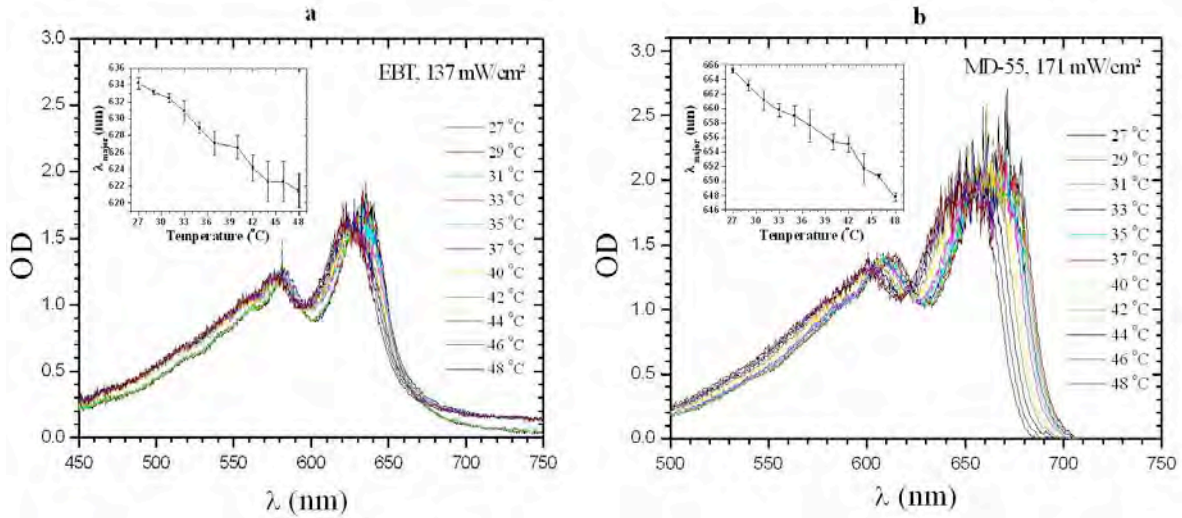


Fig. 1 Espectro óptico y longitud de OD máxima (recuadro interno) en función de la temperatura de (a) PTR EBT y (b) PTR MD-55 expuestas a radiación UV.

Este comportamiento ocurre debido al movimiento térmico de las moléculas internas en el material, cuyo principal efecto es reducir la polarización. La figura 3 muestra la pérdida dieléctrica (ϵ'') para las mismas películas. Se observa una diferencia entre ellas, para la película EBT (cuadrados), ϵ'' aumenta con la temperatura, mientras que para la película MD-55 (círculos), ϵ'' disminuye.

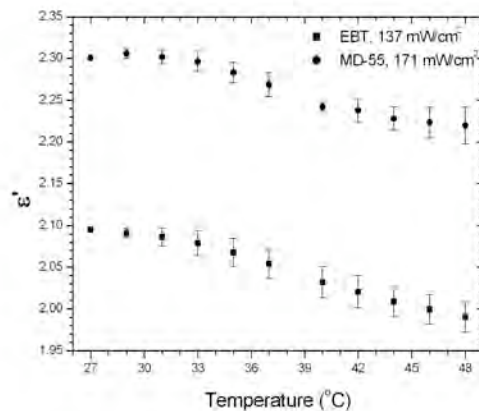


Fig. 2 Permittividad dieléctrica (ϵ') en función de la temperatura de PTR EBT (cuadrados) y MD-55 (círculos) expuestas a radiación UV.

Además, en el caso de la película EBT se perciben dos hombros que indican la existencia de procesos de relajación (los cuales son observados aún en las películas sin irradiar). Las diferencias observadas entre los corrimientos de los picos de máxima absorbancia de las dos películas pueden explicarse a partir de las diferencias entre los componentes activos de las películas; es decir, la morfología de las moléculas influye en el espectro óptico cuando el sistema es sometido simultáneamente a un campo eléctrico oscilante y a un incremento gradual en la temperatura. En el caso de las películas MD-55 los componentes cristalinos son de forma arenosa, mientras que en la película EBT son de forma alargada [8], lo que

implica que hay un grado de libertad más involucrado en la orientación dipolar para la película EBT, y esto se ve reflejado en un corrimiento menor del pico de máxima absorción respecto al caso de la película MD-55.

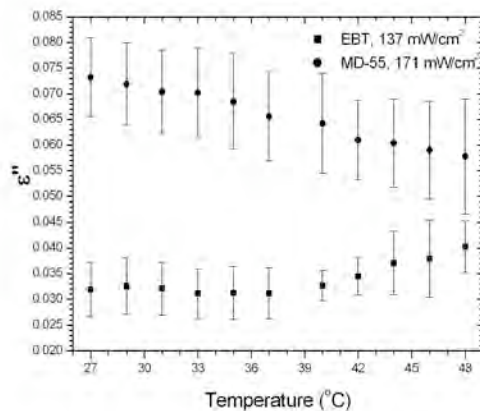


Fig. 3 Pérdida dieléctrica (ϵ'') en función de la temperatura de PTR EBT (cuadrados) y MD-55 (círculos) expuestas a radiación UV.

La existencia de los procesos de relajación puede ser explicada nuevamente a partir de las diferencias en la morfología de los constituyentes cristalinos del material. Cuando el campo eléctrico es aplicado al material, es más difícil orientar los dipolos de la película EBT que los de la película MD-55. Además, la aparición de los procesos de relajación, entre los 42 y 48 °C, parece coincidir con la forma en que la longitud del pico de máxima absorción (λ_{\max}) se corre hacia la izquierda y detiene su desplazamiento en el mismo intervalo en que se presentan dichos procesos. En el caso de la MD-55, ambos λ_{\max} y ϵ'' caen en forma continua.

4. Conclusiones

En este trabajo se estudiaron simultáneamente propiedades ópticas y eléctricas de películas de tinte radiocrómico en función de la temperatura. Las películas evaluadas fueron EBT y MD-55, previamente expuestas a radiación UV. Se encontró para ambas películas que el espectro óptico se desplaza hacia longitudes de onda más cortas a medida que la temperatura se incrementa, aunque el corrimiento para la película EBT fue menor que para la MD-55. Ambas películas muestran un decremento en la permitividad dieléctrica conforme la temperatura va incrementando, lo que indica que hay una disminución de la polarizabilidad del material. En la pérdida dieléctrica existe una marcada diferencia entre las películas EBT y MD-55, ya que para la primera se puede observar un aumento de esta propiedad (que indica mayor disipación de energía en el material), y la existencia de procesos de relajación dieléctrica, y para la MD-55, no se presentan dichos procesos y ϵ'' siempre disminuye. Los mecanismos de entrecruzamiento producidos por la radiación UV y la movilidad de las estructuras de los elementos que constituyen a las PTR están muy determinadas por su morfología. Los procesos de relajación pueden explicar la aparición de la meseta en λ_{\max} observada en la película EBT para temperaturas altas.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por el proyecto CONACYT 81451.

Referencias

- [1] W.L. McLaughlin; C. Yun-Dong; C.G. Soares *Nucl. Instr. and Meth. A* 1991, 302, 165.
- [2] H. Mercado-Uribe; M.E. Brandan *Rad. Prot. Dosim.* 2002, 100, 179 .
- [3] W.L. McLaughlin; J.M. Puhl; M. Al-Sheikhly; C.A. Christou; A. Miller; A. Kovács *Radiat. Prot. Dosim.* 1996, 66, 263.
- [4] M.J. Butson; T. Cheung; P.K.N Yu; D. Abbati; G.E. Greenoak *Phys. Med. Biol.* 2000, 45, 1863.
- [5] S.M. Vatnitsky *Appl. Radiat. Isot.* 1997, 48, 643.
- [6] A. Piermattei; R. Miceli; L. Azario *Med. Phys.* 2000, 27, 1655.
- [7] A.E. Buenfil; C. Ruiz-Trejo; C.I. Gamboa-deBuen; P. Avilés; O. Avila; C. Olvera; R. Robledo; M. Rodríguez-Poncea; H. Mercado-Uribe; M. Rodríguez-Villafuerte; M.E. Brandan *Nucl. Instr. and Meth. B* 2002, 197, 317.
- [8] A. Rink; I.A. Vitkin; D.A. Jaffray *Med. Phys.* 2005, 32, 2510.
- [9] A. Niroomand-Rad; C.R. Blackwell; B.M. Coursey; K.P. Gall; J.M. Galvin; W.L. MacLaughlin; A.S. Meigooni; R. Nath; J.M. Rodgers; C.G. Soares *Med. Phys.* 1998, 25(11), 2093.
- [10] P. Saxena; M.S. Gaur; P. Shukla; P.K. Khare *J. Electrostat.* 2008, 66, 584.
- [11] D.K. Das-Gupta *J. Electrostat.* 2001, 51-52, 159.
- [12] M.A. Stevens; J.R. Turner; R.P. Hugtenburg; P.H. Butler *Phys. Med. Biol.* 1996, 41, 2357.
- [13] L.E. Reinstein; G.R. Gluckman; H.I. Amols *Med. Phys.* 1997, 24, 1935.
- [14] A.S. Aydarous; P.J. Darley; M.W. Charles *Phys. Med. Biol.* 2001, 46, 1379.
- [15] H. Alva; H. Mercado-Uribe; M. Rodríguez-Villafuerte; M.E. Brandan *Phys. Med. Biol.* 2002, 47, 2925.
- [16] M.J. Butson; T. Cheung; P.K.N. Yu *Phys. Med. Biol.* 2005, 50, N135.
- [17] T. Blythe; D. Bloor *Electrical properties of polymers*, Cambridge University Press, New York, Cambridge University, 2005.
- [18] N.V. Klassen; L. van der Zwan; J. Cygler *Med. Phys.* 1997, 24, 1924.
- [19] A. Rink; I.A. Vitkin; D.A. Jaffray *Med. Phys.* 2005, 32, 1140.
- [20] L.E. Reinstein; G.R. Gluckman *Med. Phys.* 1998, 26, 478.
- [21] A. Rink; D.F. Lewis; S. Varma; I.A. Vitkin; D.A. Jaffray *Med. Phys.* 2008, 35, 4545.

CÁLCULO DE FACTORES DE ESTRUCTURA EN SOLUCIONES POLIMÉRICAS TIPO FENE – LENNARD – JONES MEDIANTE DINÁMICA MOLECULAR

E. O. Castrejón-González¹, J.F.J. Alvarado², J. Castillo-Tejas³, O. Manero⁴

¹*Departamento de Ingeniería en Materiales, Instituto Tecnológico Superior de Irapuato (ITESI) – edcastrejon@itesi.edu.mx*, ²*Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya – javier@iqcelaya.itc.mx*, ³*Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Tlaxcala – j_castillo_tejas@hotmail.com*, ⁴*Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM – manero@servidor.unam.mx. Carretera Irapuato – Silao Km 12.5 C.P. 36821 Irapuato, Gto.*

Resumen – En este trabajo se determina el factor de estructura estático con vectores de dispersión en dos dimensiones aplicado a soluciones poliméricas con cadenas lineales tipo FENE – Lennard – Jones, utilizando Dinámica Molecular en equilibrio y fuera del equilibrio. El fluido es caracterizado mediante la construcción de curvas de viscosidad, esfuerzo de corte y primer diferencia en el esfuerzo normal. Para efectuar la simulación se utiliza el código paralelizado LAMMPS [S. Plimpton, J. Comp. Phys., 117, 1-19 (1995)] vinculado con un código desarrollado en C++. Los resultados muestran que en equilibrio el factor de estructura estático depende solamente de la magnitud del vector de dispersión debido a que las soluciones poliméricas presentan isotropía. Bajo condiciones de flujo Couette las cadenas poliméricas son orientadas y estiradas en dirección del flujo, ocasionando que el factor de estructura presente un patrón de dispersión tipo mariposa, cuyo comportamiento es típico de las soluciones poliméricas experimentales en flujo simple. Los patrones de dispersión obtenidos muestran consistencia cualitativa con datos experimentales de dispersión de luz y de neutrones.

Introducción

Las soluciones de polímeros son mezclas líquidas de largas cadenas inmersas en pequeñas moléculas de solvente. Estas soluciones juegan un papel muy importante ya que se utilizan para caracterizar la estructura de múltiples polímeros mediante técnicas como viscosimetría, cromatografía de exclusión molecular, dispersión de luz, entre otras.

Durante su producción, las soluciones poliméricas y los polímeros fundidos se someten a una variedad de esfuerzos para su transporte. Dichos esfuerzos pueden modificar la configuración estructural del fluido, afectando las propiedades del producto final. Se ha reportado que el flujo puede inducir modificaciones termodinámicas en las soluciones complejas [1]. El flujo puede ocasionar transformaciones similares a las producidas por enfriamiento o calentamiento en reposo. En soluciones poliméricas los efectos generados por el flujo incluyen enturbiamiento, precipitación o cristalización. Así mismo, el flujo puede provocar flujo bandedo, en el cual el flujo homogéneo de la solución se “separa” en regiones (bandas) macroscópicas de diferentes tasas de corte.

Los comportamientos antes mencionados son ocasionados por los cambios dramáticos en la estructura microscópica del fluido polimérico. Debido a lo anterior, es necesario contar con métodos para determinar la estructura química. La técnica de dispersión de luz se ha utilizado para conocer experimentalmente la estructura de las soluciones poliméricas [2].

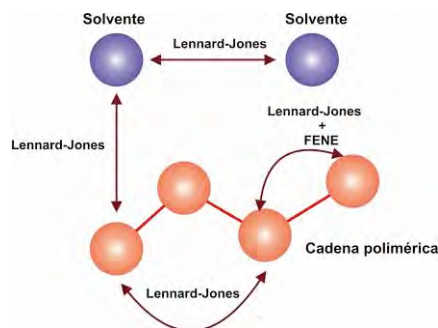


Figura 1 – Potenciales de interacción involucrados en las soluciones poliméricas

La Dinámica Molecular permite calcular la dispersión que experimenta un vector de onda (rayo de luz o de neutrones) en su paso a través de un medio fluido. Esto hace posible que, a través de la simulación, se pueda obtener información semejante a la proporcionada por estudios experimentales de dispersión de luz o de neutrones en diversos tipos de soluciones. Los factores de estructura se relacionan con la dispersión de un vector de onda en la solución y son calculados usando las posiciones de las moléculas a través de transformadas de Fourier. Los factores de estructura aportan, por lo tanto, información sobre la estructura molecular de las soluciones poliméricas. Las posiciones y velocidades de las moléculas son variables conocidas en todo momento durante la simulación pues son obtenidas al integrar las ecuaciones de movimiento. [3]

Fundamento Teórico

El modelo utilizado para simular los polímeros lineales en solución se esquematiza en la Figura 1.

Las interacciones entre las partículas de solvente – solvente, solvente – monómero y monómero – monómero no enlazado, son de tipo Lennard – Jones, mientras que en la interacción entre monómeros enlazados se utilizan la parte repulsiva del potencial Lennard – Jones y el potencial FENE [4] combinados, esto es para garantizar que el enlace se mantenga a una distancia determinada.

El potencial Lennard–Jones (12, 6) para representar las interacciones de segmentos no enlazados se muestra en la Ecuación 1.

$$U_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \epsilon, & r_{ij} \leq (r_c = 2.5\sigma) \\ 0, & r_{ij} > (r_c = 2.5\sigma) \end{cases} \quad (1)$$

donde σ es el diámetro de colisión, ϵ la energía del potencial y r_{ij} la distancia entre las partículas i y j . El potencial de enlace, usado para representar los enlaces de los segmentos que forman las cadenas poliméricas es:

$$U_{ij}^{Enlace}(r_{ij}) = -0.5k_f R_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{R_0} \right)^2 \right] + 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \varepsilon \quad (2)$$

donde k_f es la constante del enlace tipo resorte y R_0 es la máxima extensión del enlace.

La definición general del Factor de Estructura Estático está dada por:

$$S(\mathbf{k}) = \left\langle \frac{1}{N} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right\rangle \quad (3)$$

donde $\rho_{\mathbf{k}}$ es una componente de Fourier de la densidad microscópica, dada por:

$$\rho_{\mathbf{k}} = \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} \quad (4)$$

El vector de dispersión \mathbf{k} , puede descomponerse en vectores unitarios en la dirección de los ejes coordenados

$$\mathbf{k} = k_x \hat{\mathbf{x}} + k_y \hat{\mathbf{y}} + k_z \hat{\mathbf{z}} \quad (5)$$

Resultados y Discusión

Los casos de estudio se resumen en la Tabla 1, donde se muestran los casos límite de solvente puro y polímero fundido.

Tabla 1 - Casos de estudio de soluciones poliméricas en equilibrio

Caso	Concentración de polímero
SPE 1	0%
SPE 2	23%
SPE 3	50%
SPE 4	100%

Para todos los casos las cadenas poliméricas se consideran lineales con una longitud de 30 monómeros inmersas en un solvente tipo Lennard – Jones. La región de simulación es considerada cúbica y la masa de cada partícula es $m = 1.0$.

En la Tabla 2 se presentan los parámetros utilizados en la simulación. Los valores de temperatura y densidad fueron asignados de tal manera que el estado de agregación fuera líquido y que el solvente Lennard – Jones tuviera viscosidad constante respecto a la tasa de corte [5].

Tabla 2 – Valores de los parámetros de simulación

Variable	Valor
Temperatura adimensional, T^*	1.0
Constante k_v del potencial FENE	30
Diámetro de colisión, σ	1.0
Radio de corte, r_c	2.5
Tiempo de simulación, t_{sim}	1×10^6
Densidad adimensional, ρ^*	0.84
Longitud máxima de enlace, R_0	1.5
Parámetro de energía, ϵ	1.0
Tiempo de equilibración, t_{equil}	2×10^5

En equilibrio se puede observar que las configuraciones finales muestran una aleatoriedad en las cadenas poliméricas. Esta aleatoriedad está relacionada con la isotropía del sistema, lo cual se percibe en las formas adoptadas por los patrones de dispersión, al generarse círculos concéntricos como los que se muestran en la Figura 2.

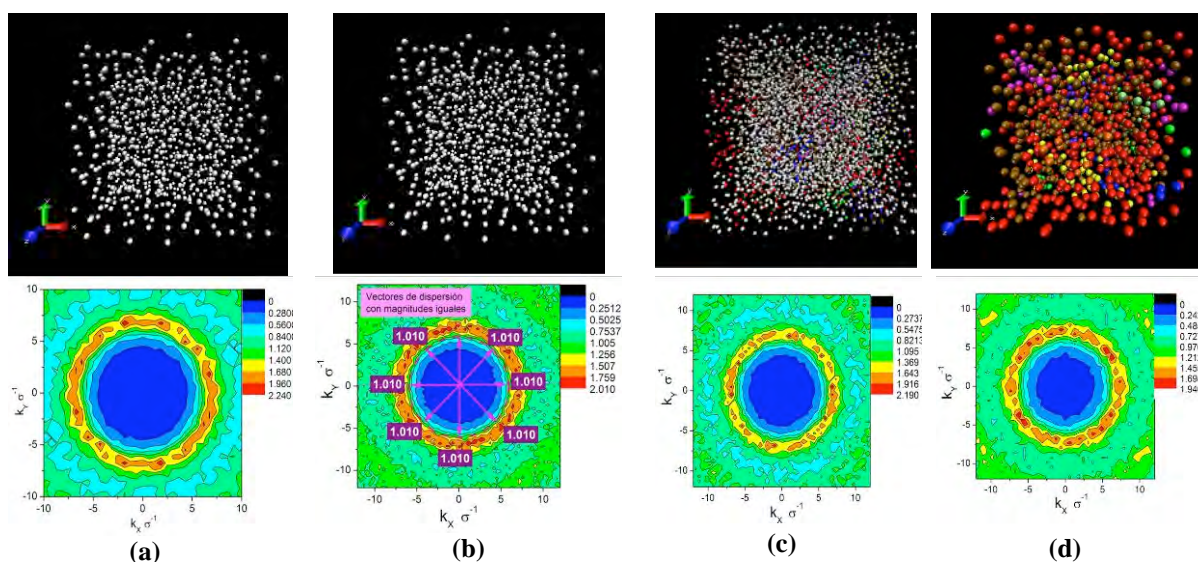


Figura 2 – Posiciones y Factores de estructura estáticos con vectores de dispersión en dos direcciones para (a) SPE 1, (b) SPE 2, (c) SPE 3 y (d) SPE 4.

La tendencia de los factores de estructura, conforme aumenta la concentración, es a generar círculos con un diámetro ligeramente mayor, es decir se generan vectores de dispersión cada vez mayores, ocasionados por el arreglo de las cadenas.

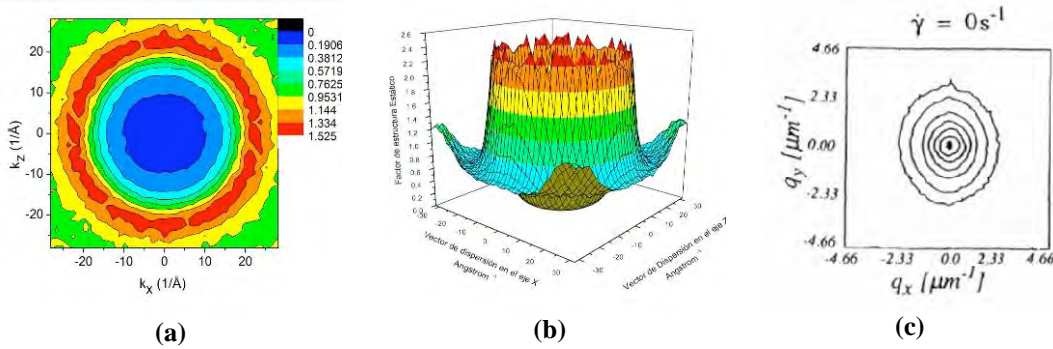


Figura 3 – Comparación experimental del factor de estructura estático en equilibrio con (a) proyección en dos dimensiones, (b) tres dimensiones y (c) experimental [5]

En la Figura 3 se muestra una comparación con un estudio experimental reportado por Wirtz [6], donde se analiza una solución de poliestireno en ftalato de dioctilo al 6% en masa. Se puede apreciar la gran similitud cualitativa entre ambos estudios.

En la simulación en flujo Couette se utilizaron las mismas concentraciones y condiciones de $T^* = 4.0$ y $\rho^* = 0.84$ presentadas en la Tabla 2. Los casos de estudio para Soluciones Poliméricas en flujo Couette (SPC) se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3 - Casos de estudio de soluciones poliméricas en flujo Couette

Caso	Concentración de polímero
SPC 1	0%
SPC 2	23%
SPC 3	50%
SPC 4	100%

Para caracterizar las soluciones poliméricas se construyeron tres curvas de función de material, las cuales se muestran en la Figura 4. Es posible observar la mayor viscosidad de corte corresponde al polímero fundido y para el solvente ésta se mantiene prácticamente constante.

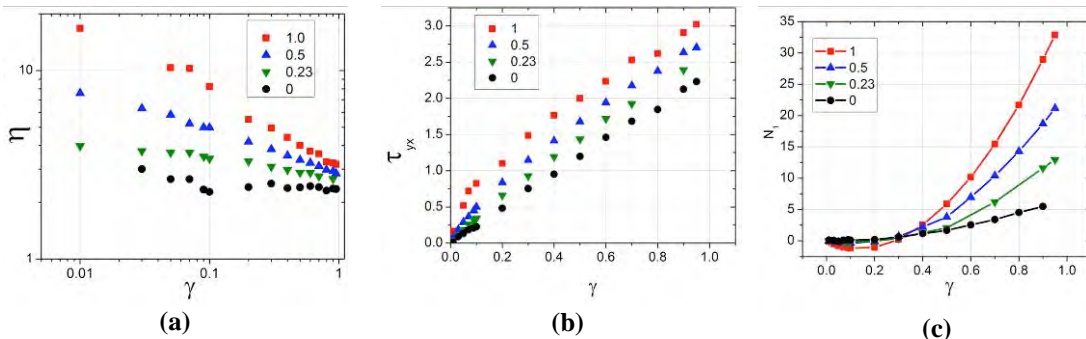


Figura 4 – Caracterización reológica para soluciones poliméricas: (a) viscosidad de corte, (b) esfuerzo de corte y (c) primer diferencia del coeficiente normal, en función de la tasa de corte.

En el esfuerzo de corte la tendencia muestra un valor mayor para el polímero fundido, cuyo comportamiento es característico al de un fluido Reo – fluidizante ó pseudoplástico, el

valor del esfuerzo va disminuyendo conforme lo hace la concentración. De manera que para el solvente puro se presenta un comportamiento casi Newtoniano.

La primer diferencia en el esfuerzo normal muestra una tendencia parabólica consistente con soluciones poliméricas reales, sin embargo el solvente puro también presenta una ligera tendencia parabólica cuyo comportamiento se asemeja al de un fluido tipo Boguer.

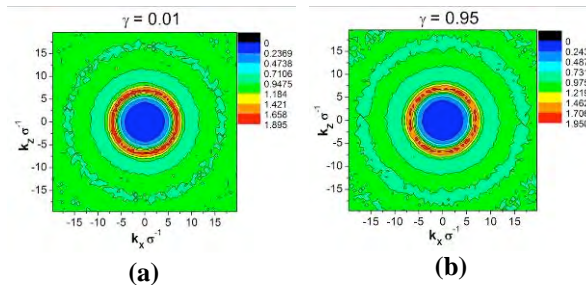


Figura 5 – Factores de estructura estáticos para un fluido Lennard – Jones con una tasa de corte de (a) $\gamma = 0.01$ y (b) $\gamma = 0.95$

Los patrones de dispersión obtenidos para las soluciones a diferente tasa de corte se presentan en las Figura 5, 6 y 7. En la Figura 5 se observa isotropía para la solución SPC 1 que corresponde al fluido Lennard – Jones.

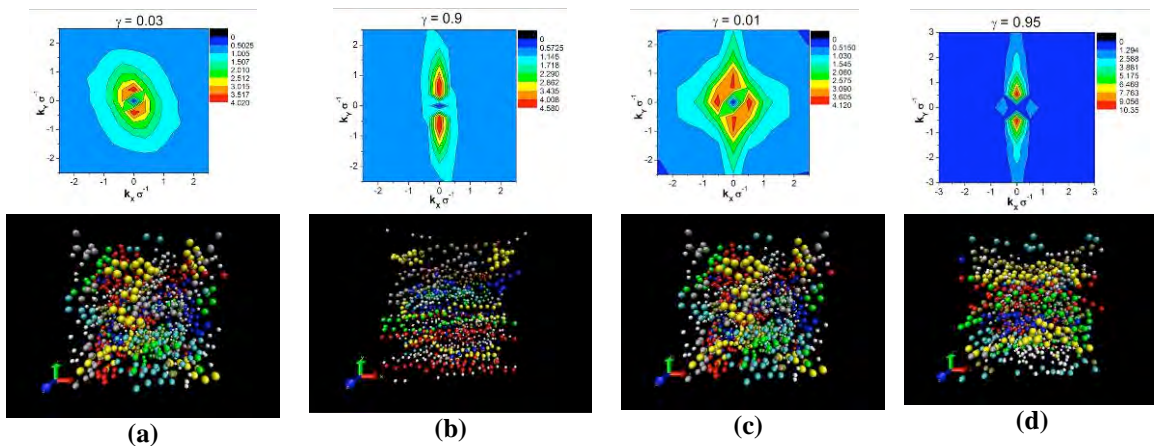


Figura 6 – Factores de estructura y conformación molecular para (a) SPC 2 y $\gamma = 0.03$, (b) SPC 2 y $\gamma = 0.9$, (c) SPC 3 y $\gamma = 0.01$ y (d) SPC 3 y $\gamma = 0.95$.

En la Figura 6 se presentan los resultados para las soluciones SPC 2 y SPC 3. Se observa que a bajas tasas de corte los patrones de dispersión presentan una morfología tipo mariposa mientras que a tasas altas los picos formados tienden a definirse. Lo anterior es debido a la alineación que presentan las cadenas, en dirección del flujo, conforme aumenta la tasa de corte.

En la Figura 7 se observa que a bajas tasas de corte el polímero fundido presenta isotropía y conforme aumenta γ se van generando dos picos simétricos inclinados levemente con respecto a la horizontal, de la misma manera que las cadenas se van alineando en dirección al flujo.

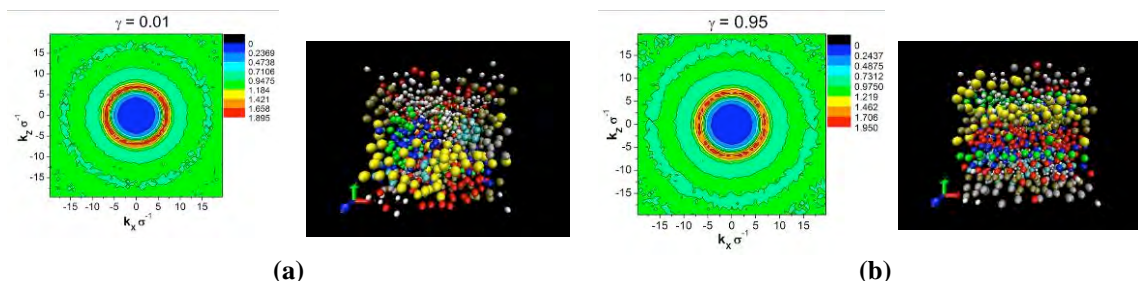


Figura 7 – Factores de estructura y conformación molecular de un polímero fundido en (a) $\gamma = 0.01$ y (b) $\gamma = 0.95$

Conclusiones

1. En equilibrio todas las soluciones poliméricas presentan isotropía, siendo el factor de estructura dependiente sólo de la magnitud del vector de dispersión.
2. El comportamiento reológico de las soluciones poliméricas es consistente cualitativamente con sistemas experimentales.
3. Para las condiciones de simulación empleadas, el solvente Lennard – Jones tiene un comportamiento característico de un fluido tipo Boguer.
4. En flujo Couette se obtienen patrones de dispersión tipo mariposa, dicho comportamiento se debe a la orientación de las cadenas en dirección del flujo.

Agradecimientos

Al CONACyT por la beca otorgada No. **201312**.

Referencias

1. H. Ji and E. Helfand *Macromolecules*, 1995, 28, 3869.
2. I. Teraoka, *Polymer Solutions*. Wiley-Interscience, New York, 2002.
3. E. O. Castrejón – González, J.F.J. Alvarado, J. Castillo – Tejas, O. Manero y G. Luna – Bárcenas in AMIDIQ, 2008, CD.
4. K. Kremer and G. S. Grest *J. Chem. Phys.* 1990, 92, 5057.
5. D. Heyes, *The American Physical Society*, 1988, 37, 5677.
6. D. Wirtz, *Phys. Rev. E*, 1994, 50, 1755.

PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE GASES EN COPOLIETERAMIDAS

J.L. Santiago-García, M.J. Aguilar-Vega

Laboratorio de Membranas, Unidad de Materiales. Centro de Investigación Científica de Yucatán,
A. C. Calle 43 No. 130. Colonia Chuburná de Hidalgo. Mérida, Yucatán, México.
jlsantia@cicy.mx

Resumen

En el presente trabajo se sintetizaron seis copolieteramidas empleando un proceso de policondensación de dos pasos en un matraz. En el primer paso se sintetizó una oligoamida aromática a base de ácido isoftálico (ISO) y 4,4'-diamino benzofenona (DBF) o 4,4'-hexafluoroisopropilideno diamina (HFA), la cual fue copolimerizada *in situ* con un segmento flexible de poliéter variando su peso molecular entre 400, 900 y 2000 g/mol. Los efectos de la presión (2.0, 5.0, 7.5 y 10.0 atm) y de la temperatura (35 y 75 °C) sobre las propiedades de transporte de gases puros (He, O₂, CH₄, N₂, CO₂) a través de las membranas de copolieteramidas fueron evaluados empleando una celda de permeación de gases a volumen constante. Las membranas de copoliéter-HFAISO (HI) presentaron mayor permeabilidad y selectividad a los gases que las membranas del copoliéter-DBFISO (DI). Ninguna de las membranas evaluadas presentó el fenómeno de plastificación por CO₂. La membrana HI400 resultó ser la más permeable a todos los gases evaluados; además, resultó ser más selectiva en el coeficiente de separación ideal de los pares $P_{O_2} / P_{N_2} = 4.83$; $P_{CO_2} / P_{CH_4} = 28.71$; mientras que la membrana DI400 fue más permeselectiva en $P_{CO_2} / P_{N_2} = 31.44$ y $P_{CO_2} / P_{O_2} = 8.08$ a 35° y 10.0 atm. de diferencial de presión. En todas las membranas de copolieteramidas, los coeficientes de permeabilidad se incrementaron al incrementar la temperatura y el coeficiente de separación ideal disminuye.

Introducción

Las membranas poliméricas han sido empleadas en diversos procesos de separación de gases ^[1]. De gran interés es la remoción de CO₂ cuando se encuentra mezclado con otros gases tales como CH₄, N₂ y O₂ ^[2]. Por lo tanto, es importante desarrollar membranas poliméricas que sean altamente permeables y selectivas al CO₂ ^[3]. Debido a las propiedades de transporte de gases de poliamidas aromáticas ^[4,5], estos polímeros rígidos que son barreras al flujo de gases se presentan como una interesante alternativa para ser copolimerizados con polímeros flexibles, como son los poliésteres alifáticos, que podría ser más permeables a ciertos gases ^[6]. Las membranas preparadas a partir de estos copolímeros en bloque (copolieteramidas) representan una alternativa para aumentar la capacidad de separación de CO₂, debido a que los grupos polares del poliéter tienen mayor afinidad por el CO₂. Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo es evaluar el efecto del tamaño de segmento de poliéter sobre las propiedades de transporte a gases en dos diferentes copolieteramidas aromáticas.

Sección Experimental

Las copolieteramidas fueron sintetizadas por policondensación ^[7] utilizando el método de dos pasos en un matraz (Fig. 1) lo que resulta en copolieteramidas con bloques de segmentos rígidos y flexibles ^[8]. Las membranas de copolieteramidas se elaboraron disolviendo 0.9 g del copolímero en 6 mL de una mezcla de diclorometano y dimetilformamida (DCM/DMF, 1:1 v/v), la solución polimérica fue filtrada y se colocó en un molde de aluminio para la evaporación del solvente, lo cual se llevó a cabo a 60°C. Las propiedades de transporte de gases de las membranas a base de copolieteramidas se evaluaron en una celda de permeación de gases de volumen constante. Los gases evaluados

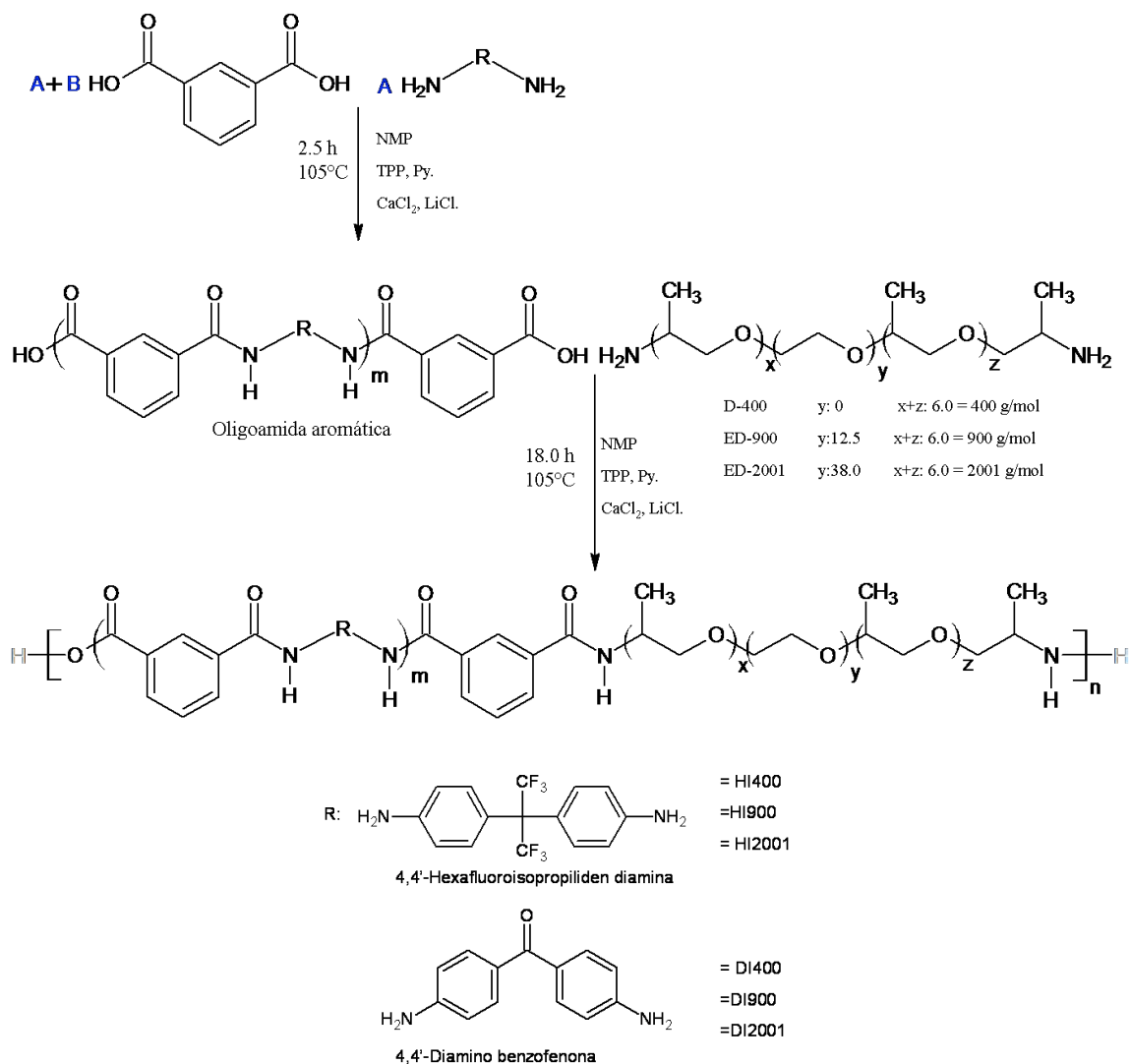


Figura 1. Esquema de reacción para la síntesis de copolieteramidas aromáticas.

fueron He, O₂, CH₄, N₂ y CO₂. Para evaluar el efecto de la presión y de la temperatura sobre las propiedades de transporte a gases de la membranas de copolieteramidas se determinaron los coeficientes de permeabilidad a diferentes presiones (2.5, 5.0, 7.5 y 10.0 atm) a temperatura constante (35°C); y a diferentes temperaturas (35 y 75°C) a presión constante (2.5 atm).

Tabla 1. Coeficientes de permeabilidad y permselectividad a gases de copolieteramidas a 35°C y 10 atm.

Copolieteramida	Permeabilidad (Barrer)					Permselectividad			
	He	CO ₂	O ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂ /O ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂
DI400	5.17	2.83	0.35	0.15	0.09	8.08	18.87	31.44	3.89
DI900	4.19	1.81	0.36	0.23	0.20	5.03	7.87	9.05	1.80
DI2001	3.64	1.66	0.29	0.17	0.14	5.72	9.72	11.86	2.07
HI400	30.95	8.90	2.03	0.31	0.42	4.38	28.71	21.19	4.83
HI900	17.35	4.53	1.02	0.18	0.23	4.44	25.17	19.69	4.43
HI2001	10.34	3.80	0.73	0.19	0.17	5.20	20.00	22.35	4.29

1 Barrer = 1 x 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm/cm² s cmHg.

Resultados y Discusión

Síntesis de copolieteramidas

La síntesis de copolímeros en bloque con segmentos rígidos (poliamidas aromáticas) y segmentos flexibles (poliéteres, Jeffamine®) se llevó a cabo sintetizando inicialmente oligoamidas telequéticas con terminaciones carboxílicas, esto se logro adicionando un exceso de ácido isoftálico^[8]; posteriormente las oligoamidas fueron copolimerizadas *in situ* con un poliéter comercial de peso molecular controlado y con grupos funcionales terminales aminas. Los rendimientos obtenidos en la síntesis de copolieteramidas fueron mayores al 85%. Para efectos de comparación se sintetizaron oligoamidas aromáticas HFAISO y DBFISO; sin embargo, debido al bajo peso molecular obtenido no eran capaces de formar membranas por el método de evaporación de solvente.

Efecto del tamaño de segmento flexible

El diseño de poliamidas aromáticas con enlaces éter flexibles dentro de la cadena principal, es un enfoque típico para mejorar las propiedades de solubilidad y procesabilidad, mientras que se mantienen las propiedades térmicas de las poliamidas aromáticas^[9]. Por otra parte, los enlaces éter (C-O-C) presentan una gran afinidad por CO₂ debido a sus interacciones dipolo-cuadrupolo, por lo que pueden ser aprovechados para preparar membranas poliméricas que sean más permeables a CO₂^[6]. En base a lo anterior, en las membranas de copolieteramidas sintetizadas con diferentes longitudes de cadena de los poliéteres basados en polióxido de etileno (PEO), se encontró que ha medida que se incrementa el contenido de PEO disminuyen los coeficientes de permeabilidad de los gases evaluados (Tabla 1), esto es debido a que al incrementar el peso molecular del segmento de PEO se incrementa su capacidad de cristalización y por consecuencia disminuyen sus propiedades de transporte de gases [5]. Aún con la presencia de cristalinidad, la incorporación de segmentos flexibles con enlaces éter (C-O-C) permitió obtener membranas mas permeables (DI400: $P_{CO_2} = 2.83$ Barrer) y más selectivas (DI400: $P_{CO_2} / P_{O_2} = 8.08$) comparadas con sus respectivas homopoliamidas (DBFISO: $P_{CO_2} = 0.32$ Barrer; $P_{CO_2} / P_{O_2} = 4.63$)^[5]. De igual forma, en las membranas de copoliéter-HFAISO se mejoró la permeabilidad en todos los gases (HI400: $P_{CO_2} = 8.90$ Barrer; HFAISO: $P_{CO_2} = 6.5$ Barrer)^[4]; no obstante, solo fue más selectiva para el par de gases $P_{CO_2} / P_{O_2} = 4.38$ (HFAISO: $P_{CO_2} / P_{O_2} = 3.87$). En la tabla 2 se muestran los coeficientes de difusión aparente calculados a partir del método de tiempo de retraso θ (time lag) ($D = l^2 / 6\theta$) y la selectividad por difusión. Los coeficientes de difusión de las membranas de copoliéter-DBFISO no mostraron una tendencia; sin embargo, el O₂ fue el

Tabla 2. Coeficientes de difusión aparente y selectividad por difusión en copolieteramidas a 35°C y 10 atm.

Copolyeteramida	Coeficiente de Difusión (10^{-8} cm ² /s)				Selectividad por Difusión			
	CO ₂	O ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂ /O ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂
DI400	0.75	2.64	0.47	0.85	0.28	1.59	0.88	3.10
DI900	0.71	1.34	0.32	0.38	0.53	2.22	1.87	3.53
DI2001	0.92	2.03	0.60	0.68	0.45	1.53	1.37	3.03
HI400	2.43	3.12	0.28	1.20	0.78	8.68	2.02	2.60
HI900	1.48	3.18	0.20	0.57	0.46	7.40	2.60	5.58
HI2001	1.26	2.03	0.36	0.62	0.62	3.50	2.03	3.27

Tabla 3. Coeficientes de solubilidad aparente y selectividad por solubilidad en copolieteramidas a 35°C y 10 atm.

Copolieteramida	Coeficiente de solubilidad ($10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ (STP)/cm}^3 \text{ cmHg}$)				Selectividad por solubilidad			
	CO ₂	O ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂ /O ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂
DI400	3.77	0.13	0.32	0.10	29.00	11.78	37.70	1.30
DI900	2.54	0.27	0.72	0.53	9.41	3.53	4.79	0.51
DI2001	1.80	0.14	0.28	0.20	12.45	6.43	12.45	0.70
HI400	3.66	0.65	1.11	0.35	5.63	3.30	10.46	1.86
HI900	3.06	0.32	0.90	0.40	9.56	3.40	7.65	0.80
HI2001	3.01	0.36	0.53	0.27	8.36	5.68	11.15	1.33

gas con el coeficiente de difusión mas elevado. En las membranas de copoliéter-HFAISO la tendencia fue $D_{O_2} > D_{CO_2} > D_{N_2} > D_{CH_4}$. Una vez calculado el coeficiente de difusión aparente, se calculó el coeficiente de solubilidad aparente usando la ecuación que lo relaciona con el coeficiente de permeabilidad y de difusión $P = DS$. En las membranas de copoliéter-HFAISO los coeficientes de solubilidad aparente disminuyeron en el siguiente orden $S_{CO_2} > S_{CH_4} > S_{O_2} > S_{N_2}$; mientras que en las membranas de copoliéter-DBFISO no se observo una secuencia específica. En ambas series de membranas el CO₂ fue el gas más soluble, lo que da como resultado una mayor selectividad por solubilidad.

Efecto de la Presión

El efecto de la presión sobre las propiedades de transporte a gases en las membranas de copolieteramidas se muestra en la figura 2. Ninguna de las membranas evaluadas presento el fenómeno de plastificación, debido a que no se observó un incremento en la permeabilidad al incrementar la presión. Además, se observó que las membranas preparadas de los copoliéteres-HFAISO (serie HI-) fueron más permeables que las preparadas a partir de los copoliéteres-DBFISO (serie DI-). En las membranas de copoliéter-HFAISO los coeficientes de permeabilidad disminuyeron en el siguiente orden $P_{He} > P_{CO_2} > P_{O_2} > P_{N_2} > P_{CH_4}$, mientras que las membranas de copoliéter-DBFISO mantuvieron el siguiente comportamiento $P_{He} > P_{CO_2} > P_{O_2} > P_{CH_4} > P_{N_2}$. La membrana de HI400 resulto ser la más permeable a todos los gases evaluados, y más permeselectiva para las siguientes mezclas de gases $P_{CO_2} / P_{CH_4} = 28.71$ y $P_{O_2} / P_{N_2} = 4.38$; mientras que la membrana DI400 fue más permeselectiva a $P_{CO_2} / P_{N_2} = 31.44$ y $P_{CO_2} / P_{O_2} = 8.08$.

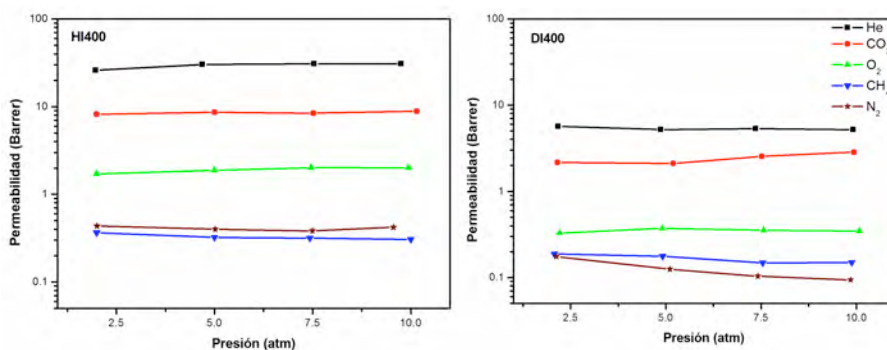


Figura 2. Efecto de la presión sobre las propiedades de transporte a gases en membranas de copolieteramidas a 35° C.

Efecto de la Temperatura

La figura 3 muestra el efecto de la temperatura sobre los coeficientes de permeabilidad de las membranas de copolieteramidas. Las temperaturas evaluadas se escogieron de tal forma que las mediciones se efectuaran por debajo (35°C) y por encima (75°C) de la temperatura de fusión del segmento de poliéter que es de 66°C [6]. En todas las membranas evaluadas al incrementar la temperatura se incremento el coeficiente de permeabilidad; no obstante, el coeficiente de separación ideal disminuyo.

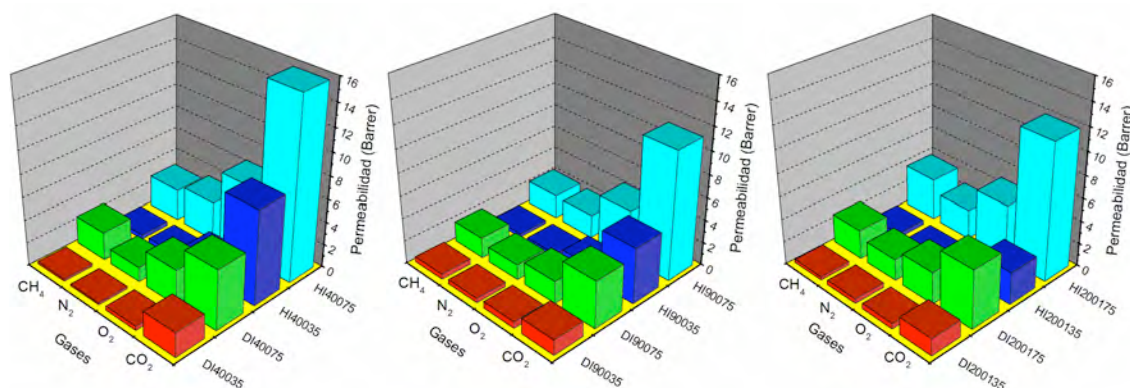


Figura 3. Efecto de la temperatura sobre las propiedades de transporte a gases en membranas de copolieteramidas a 2.5 atm.

Conclusiones

En el presente trabajo se sintetizaron seis copolímeros en bloque a base de segmentos rígidos (oligoamidas aromáticas) y segmentos flexibles (poliéter). Las membranas de copolieteramidas obtenidas fueron más permeables a CO₂, debido a la afinidad que tiene este gas con los enlaces éter. El efecto de la presión y la temperatura fueron evaluados sobre las propiedades de transporte a gases. Al incrementar la presión no se observaron cambios en los coeficientes de permeabilidad de las membranas de copolieteramidas; mientras que al incrementar la temperatura por arriba de la temperatura de fusión del segmento flexible (PEO), los coeficientes de permeabilidad se incrementaron, mientras que la selectividad disminuía.

Referencias

1. A. Javaid (2005). *Chem. Eng. J.* 112:219-226
2. H. Lin; B.D. Freeman. (2005). *J. Mole. Struc.* 739:57-74 5.
3. J.H. Kim *et al.*, (2001). *J. Membr. Sci.* 190:179-173.
4. C. Carrera-Figueiras; M. Aguilar-Vega (2005). *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 43:2625-2638.
5. C. Carrera-Figueiras; M. Aguilar-Vega (2007). *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 45:2083-2096.
6. H. Lin; B.D. Freeman. (2004). *J. Membr. Sc.* 239:105-107.
7. N. Yamazaki *et al.*, (1975) *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 13:1373.
8. Korematsu *et al.*, (2005). *Macromol. Mater. Eng.* 290:66-71.
9. I. In; S.Y. Kim. (2006) *Polymer.* 47:547-552.

CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO DE COPOLIAMIDAS AROMÁTICAS CON GRUPOS SULFÓNICOS COMO SUSTITUTOS DE ELECTRÓLITOS SÓLIDOS EN CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM

Y. Pérez Padilla, M. I. Loria Bastarrachea y M. Aguilar Vega.

Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., padillapy@cicy.mx, marisa@cicy.mx, mjav@cicy.mx, CICY, Unidad de Materiales, Calle 43 No. 130, Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yuc. México

RESUMEN

En este trabajo, se prepararon dos series de copoliamidas sulfonadas con diversos grados de sulfonación. Las copoliamidas se obtuvieron de 4,4'-(9-Fluoreniliden)dianilina, BFA, y ácido 2,4-diaminobencenosulfónico, DABS, y 4,4'-(hexafluoroisopropiliden)dianilina, HFA, y DABS a partir de una reacción de policondensación empleando ácido isoftálico, ISO, como comonómero. Se prepararon membranas a partir de las diferentes copoliamidas sulfonadas empleando dimetilacetamida, DMAc como disolvente por el método de solución- evaporación. El análisis por FTIR evidenció la presencia de grupos sulfónicos. Las membranas presentaron buena estabilidad térmica. Los resultados de % absorción de agua e intercambio iónico mostraron que la membrana HFA/DABS/ISO-50 presenta valores de intercambio iónico superiores a los obtenidos con la membrana comercial de Nafion 115, a las mismas condiciones de prueba. Esta última membrana es un posible sustituto con mayor estabilidad para su uso como electrolito en celdas de combustible y procesos iónicos a temperaturas mayores a las usadas en la actualidad.

Introducción.

Existe una necesidad cada vez mayor para la generación de energía eléctrica a partir de fuentes renovables y ambientalmente seguras. Las celdas de combustible son una de las opciones con mayor probabilidad de usarse a corto plazo para el desarrollo y producción de energía, si se logran resolver los problemas que impiden su comercialización.

En este trabajo se presenta el estudio de copolímeros iónicos preparados a partir de copoliamidas aromáticas que presentan la ductilidad, las propiedades térmicas y la resistencia en condiciones secas y húmedas necesarias para su posible uso como membranas electrolíticas en celdas tipo PEM. Se planteo prepararlos a partir de poliamidas aromáticas de estructuras rígidas, con temperaturas de transición vítrea por encima de 200°C, resistentes a altas temperaturas y humedad, y solubles en solventes apróticos, por lo que se escogieron la poli(fluorenilidenisoflamida), BFA/ISO y poli(hexafluoroisopropiliden isoftalamida), HFA/ISO, cuyas propiedades ya han sido reportadas en la literatura^{1, 2, 4}. Las estructuras de estas dos poliamidas se combinaron al azar y en diversas concentraciones con un monómero sulfonado comercialmente, para formar copoliamidas aromáticas sulfonadas.

Metodología.

Los monómeros utilizados en la síntesis de las poliamidas y copoliamidas sulfonadas se encuentran en la tabla 1.

Tabla 1. Monómeros empleados en la síntesis de polisoflamidas sulfonadas.

Diaminas sulfonadas y no sulfonadas	Código
4,4'-(9-fluoreniliden) diamina	BFA
Acido 2,4-diaminobencenosulfónico	DABS
4-4'-(hexafluoroisopropiliden)Dianilina	HFA
Diácido	Código
Diácido Isoftálico	ISO

El método que se utilizó para la síntesis de las poliamidas y copoliamidas sulfonadas, consiste en una reacción de policondensación directa descrita por Yamazaki³; como se describe esquemáticamente en la figura 1. La reacción de policondensación entre la diamina, o una mezcla

de diaminas, y el diácido isoftáltico se llevó a cabo en cantidades equimolares usando N-metil-2-pirrolidona como solvente y Piridina como ácido aceptor, el grado de sulfonación, DS, se controló ajustando la razón del monómero BFA y el monómero DABS, (BFA/DABS). La razón molar de las diaminas empleadas se muestra en la tabla 2 y 3.

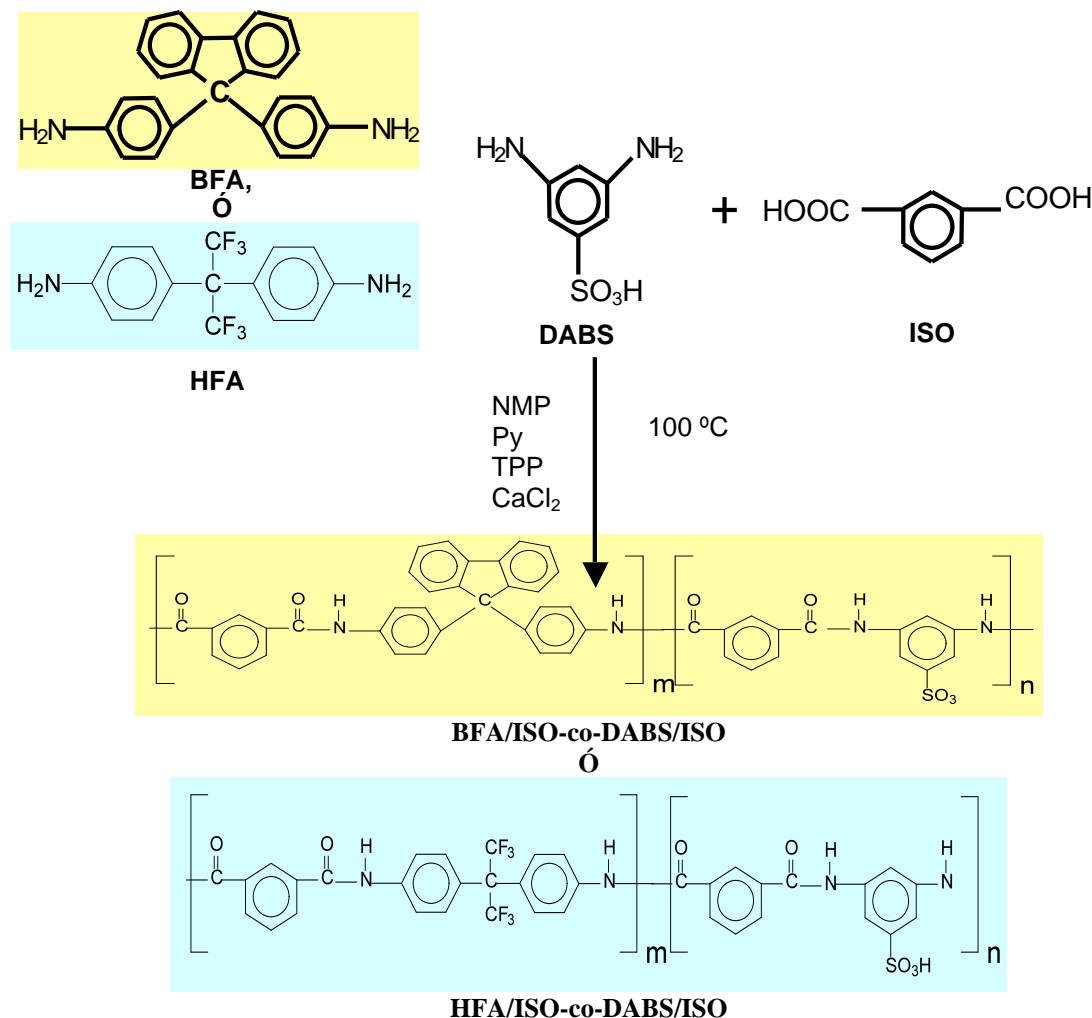


Figura 1. Esquema de reacción para la obtención de copoliamidas sulfonadas.

Tabla 2. Formulaciones empleadas en la síntesis de poliamidas basadas en BFA y DABS.

Polímero	Diaminas		mmol de Diácido ISO
	mmol de BFA	mmol de DABS	
BFA	1.25	-	1.25
BFAS82	1.00	0.25	1.25
BFAS73	0.875	0.375	1.25
BFAS64	0.75	0.5	1.25
BFAS55	0.625	0.625	1.25

Tabla 3. Formulaciones empleadas en la síntesis de poliamidas basadas en HFA y DABS.

Polímero	Diaminas		mmol de Diácido ISO
	mmol de HFA	mmol de DABS	
HFA	1.25	-	1.25

HFAS82	1.00	0.25	1.25
HFAS73	0.875	0.375	1.25
HFAS64	0.75	0.5	1.25
HFAS64	0.625	0.625	1.25

Se prepararon membranas a partir de las diferentes copoliamidas sulfonadas empleando el método de solución- evaporación, usando N, N-dimetilacetamida, DMAc, como disolvente.

Estas membranas se caracterizaron por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Termogravimétrico, (TGA), Agua Absorbida, (AA%) y Capacidad de Intercambio Iónico (IEC).

Resultados y discusión.

El polímero obtenido presentó formas fibrosas de coloración blanca, la longitud de la fibra fue disminuyendo a medida que la copoliamida contenía un mayor grado de sulfonación. Las películas obtenidas fueron translúcidas y presentaban una coloración café amarillenta, la cual se intensificó a medida que el grado de sulfonación incrementó, al igual que ocurrió con su consistencia, la cual presentó una flexibilidad media que se intensificó hasta ser mas quebradizas a valores mas altos del grado de sulfonación.

FT-IR

La estructura de las poliamidas sulfonadas resultantes fue analizada y confirmada por FTIR, la cual evidenció la presencia de grupos sulfónicos. En los espectros, Figuras 2, (a) y (b), se observan bandas esperadas debido a la formación de poliamidas sulfonadas. Las bandas presentes a 1170 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} , 720 cm^{-1} y 680 cm^{-1} comienzan a aparecer en los espectros de las poliamidas sulfonadas con el monómero BFA. Los espectros de las poliamidas sulfonadas con el monómero HFA, presentan los picos característicos del grupo sulfónico ligeramente desplazados a 1076 cm^{-1} y 1011 cm^{-1} . Las bandas presentes a 1170 cm^{-1} y 1070 cm^{-1} son atribuidas al estiramiento simétrico y asimétrico del enlace O=S=O, a 680 cm^{-1} se observa la banda correspondiente al estiramiento C-S del grupo ácido sulfónico para el polímero de BFA y a 687 cm^{-1} para el polímero HFA; esto confirma la formación del copolímero sulfonado.

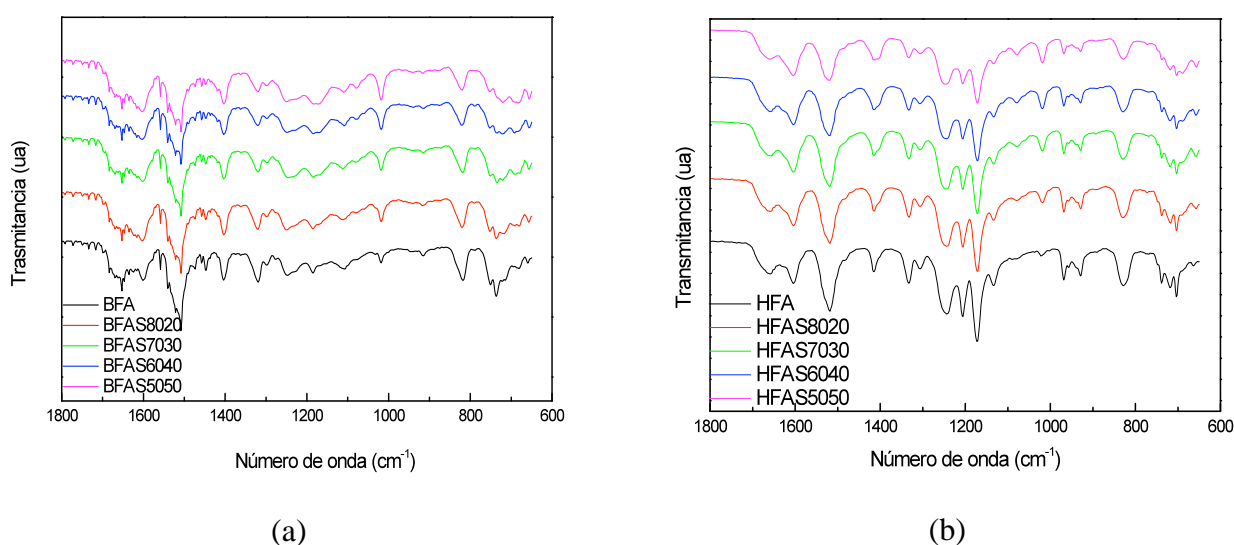


Figura 2. Espectros de Infrarrojo de poliamidas y copoliamidas sulfonadas basadas en BFA/DABS/ISO, (a), y HFA/DABS/ISO, (b).

Análisis termogravimétrico

Los resultados del análisis termogravimétrico de las películas elaboradas con los polímeros sintetizados a partir de los monómeros BFA y HFA, se pueden observar en las figuras 3 y 4.

En la figura 3 se puede observar que todos los polímeros presentan una pérdida de peso a 140 °C, esta caída está asociada a la pérdida de agua absorbida por el polímero. Se observa también que la poliamida sintetizada con el monómero BFA presenta una mayor estabilidad en comparación con las poliamidas sulfonadas. La poliamida BFA presenta un inicio de la descomposición a 460 °C atribuida a la degradación de la cadena principal, similar a lo reportado en la literatura⁴. Las copoliamidas sulfonadas muestran dos descomposiciones. Presentan una pérdida de peso de 12 % a 320 °C, la cual es atribuida a la eliminación del grupo sulfónico, -SO₃H. La tercera pérdida de peso a 430 °C, es atribuida a la descomposición térmica de la cadena principal del polímero. Las curvas del TGA indican claramente que los copolímeros sulfonados mantienen una buena estabilidad térmica ya que ninguno de los copolímeros muestran pérdidas de masa mayores de 40 % en peso a 600 °C.

En la figura 4 se puede observar que las poliamidas sintetizadas a partir del monómero HFA presentan una pérdida de masa de 5 % a temperaturas cercanas a los 88 °C atribuida a la pérdida de agua absorbida por los polímeros. El polímero HFA presenta pérdidas de masa debidas a la degradación de la cadena principal a temperaturas de 280 °C y 470 °C con pérdidas de masa de 6 % y 13 % en peso, estas dos caídas se atribuyen a la presencia de una posible polidispersidad en el peso molecular del polímero. Las copoliamidas sulfonadas basadas en HFA muestran descomposición a alrededor de 270 °C con pérdidas de masa de 7 % en peso atribuidas a la descomposición del grupo sulfónico, -SO₃H; arriba de 500 °C con pérdidas de masa de 33 % en peso se observa la descomposición de la cadena principal del polímero. Las curvas del TGA muestran que los copolímeros sulfonados se mantienen estables a temperaturas cercanas a los 500 °C con pérdidas de masa de no más de 35 % en peso.

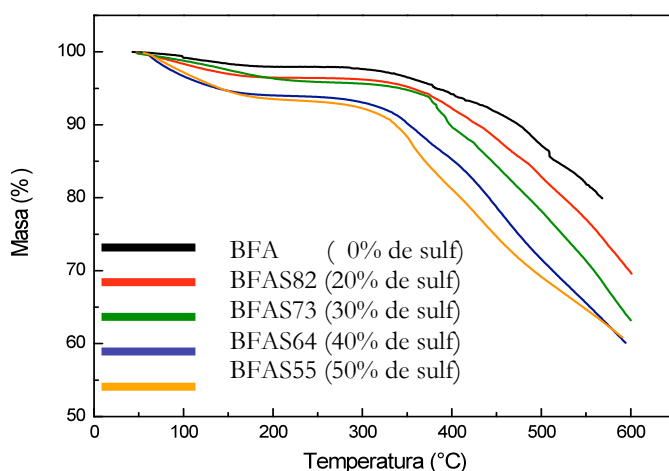


Figura 3. Análisis termogravimétrico. TGA en atmósfera de nitrógeno de películas de Poliamidas y Copoliamidas sulfonadas basadas en BFA/DABS/ISO.

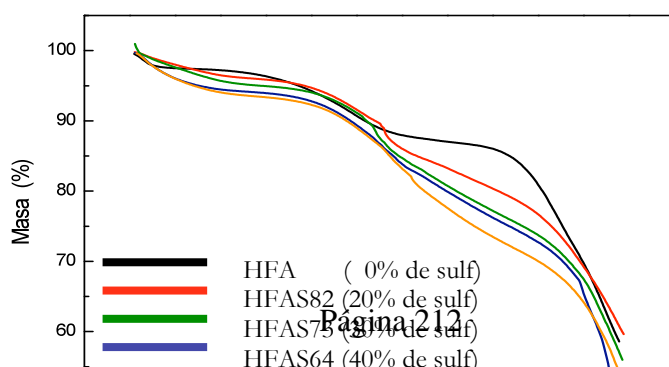


Figura 4. Análisis termogravimétrico. TGA en atmósfera de nitrógeno de películas de Poliamidas y Copoliamidas sulfonadas basadas en HFA/DABS/ISO.

Capacidad de intercambio iónico, IEC.

Los valores de IEC de las membranas elaboradas a partir de los copolímeros sulfonados BFA/DABS/ISO y HFA/DABS/ISO se muestran en la tabla 4 y 5.

Tabla 4. IEC de copoliamidas sulfonadas basadas en BFA/DABS/ISO.

<i>Poliamidas</i>	<i>IEC</i> <i>(mmol/g)</i>
BFA	0.378
BFAS82	0.924
BFAS73	0.755
BFAS64	0.816
BFAS55	1.143
Nafion 115	1.28

Tabla 5. IEC de copoliamidas sulfonadas basadas en HFA/DABS/ISO.

<i>Poliamidas</i>	<i>IEC</i> <i>(mmol/g)</i>
HFA	0.153
HFAS82	0.715
HFAS73	0.310
HFAS64	0.819
HFAS55	1.6
Nafion 115	1.28

En general se observa un incremento en los valores de IEC conforme aumenta el grado de sulfonación, tal como se esperaba. Las membranas propuestas en este trabajo con porcentajes de sulfonación del 50 %, preparadas a partir de BAF/DABS/ISO o HFA/DABS/ISO presentan valores de IEC similares o mayores a los presentados por Nafion 115.

Agua Absorbida, %AA.

El agua absorbida por las copoliamidas con diferentes concentraciones de grupos iónicos fue determinada midiendo los cambios de masa respectivamente, antes y después de la hidratación de las membranas. Las mediciones se realizaron a 4 diferentes temperaturas, 25, 45, 65 y 75°C, y los resultados se muestran en las figuras 5 y 6.

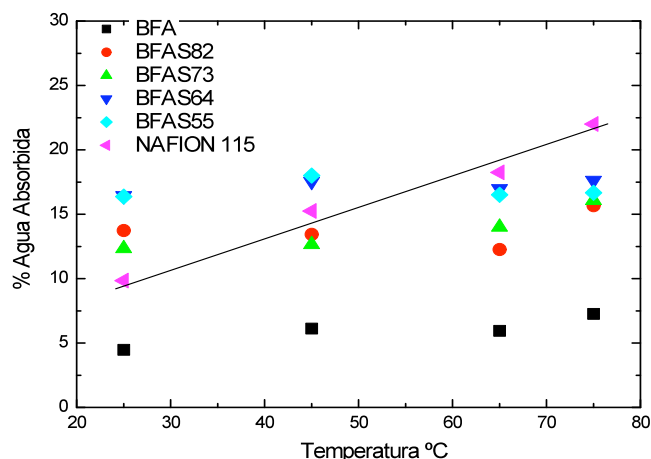


Figura 5.- Porcentaje de Agua Absorbida por copoliamidas sulfonadas basadas en BFA/DABS/ISO.

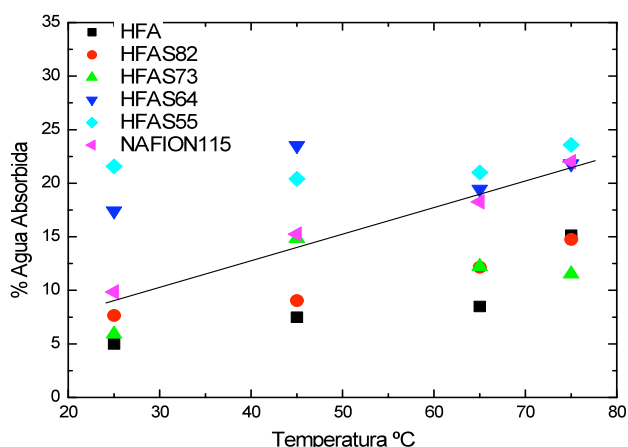


Figura 6.- Porcentaje de Agua Absorbida por copoliamidas sulfonadas basadas en HFA/DABS/ISO.

La figura 5 muestra que la membrana BFA, sin grupos sulfónicos, presenta valores muy bajos de %AA cuando es comparada con las membranas que poseen grupos sulfónicos, BFA/DABS/ISO. Se observa también, que el %AA de la membrana BFA se mantiene estable a medida que la temperatura incrementa. Las membranas sulfonadas, con altas concentraciones de grupos sulfónicos, presentan %AA muy por encima de las obtenidas para Nafion a bajas temperaturas. Las membranas con mayor concentración de grupos sulfónicos BFAS64 y BFAS55 muestran estabilidad en los %AA a medida que la temperatura incrementa.

La figura 6 muestra que las membranas basadas en HFA, HFAS82 y HFAS73, presentan valores de %AA por debajo de los obtenidos con el Nafion 115, este comportamiento se observa para todas las temperaturas a las cuales se evaluaron. A bajas temperaturas, las membranas basadas en HFAS64 y HFAS55 presentan valores de %AA mayores a las presentadas por Nafion. Los % AA para las membranas HFAS64 y HFAS55 se mantienen entre 17 y 25 % a las diferentes temperaturas evaluadas, y a altas temperaturas presentan %AA ligeramente por arriba de los presentados por Nafion.

El aumento de la absorción de agua conforme aumenta la concentración de los grupos sulfónicos observado en esta caracterización es atribuido a la hidrofiliicidad de estos grupos, donde las membranas con mayores concentraciones de grupos sulfónicos absorberán mayor cantidad de

agua. Ha sido ampliamente reportado en la literatura que la absorción de agua y la capacidad de intercambio iónico se encuentran fuertemente relacionadas con la conductividad protónica y la estabilidad mecánica de los polímeros sulfonados⁵⁻⁷.

Conclusiones.

Las dos series de copoliamidas con diferentes grados de sulfonación sintetizadas y las membranas sulfonadas preparadas a partir de ellas muestran buena estabilidad térmica. Además, de acuerdo a los valores obtenidos con las caracterizaciones por IEC y %AA se esperaría que algunas de las membranas que se proponen en este trabajo presenten valores de conductividad similares o mayores a los presentados por membranas comerciales. En particular la membrana HFAS55 presenta valores de IEC y %AA, similares o mayores a los obtenidos con la membrana Nafion 115 a temperatura ambiente y que varían poco al incrementar la temperatura hasta 75°C.

Referencias.

1. Carrera, C., Aguilar, M. J., Gas Permeability and Selectivity of Hexafluoroisopropylidene Aromatic Isophthalic Copolyamides, *Polymer Science Part B Polymer Physcs*, 43, 2625-2638, 2005.
2. Carrera, C., Aguilar, M., Gas permeability and selectivity of benzophenone aromatic isophthalic copolyamides, *Journal Polymer Science; Part B; Polymer Physcs*, 45, 2083-2096, 2007.
3. Yamazaki, et al, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1975, 13, 1373-1380.
4. Carrera, C., Aguilar, M., Gas permeability and selectivity of benzophenone aromatic isophthalic copolyamides, *Journal Polymer Science; Part B; Polymer Physcs*, 45, 2083-2096, 2007.
5. Cai, H., Shao, K., Zhong, S., Zhao, C., Zhang, G., Li, X., Na, H., Properties of composite membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone)s (SPEEK)/phenoxy resin (PHR) for direct methanol fuel cells
6. Li, C., Liu, J., Guan, R., Zhang, P., Zhang, Q., Effect of heating and stretching membrane on ionic conductivity of sulfonated poly(phenylene oxide), *Journal of Membrane Science*, 287, 180-186, 2007.
7. Vicente, M. S., Gottifredi, J. C., De la Campa, J. G., Lozano, A. E., De Abajo, J., Water vapor sorption and difusión in sulfonated aromatic polyamides, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physic*, 45, 2007-2014, 2007.

ESTRUCTURA CELULAR Y PROPIEDADES DE ESPUMAS DE NANOCOMPUESTOS BASADOS EN MEZCLAS DE POLICAPROLACTONA/ALMIDÓN-TERMOPLÁSTICO

D. Ramirez-Arreola¹, R. Gonzalez-Núñez¹, M. Arellano¹, J. Robledo-Ortiz¹, D. Rodrigue²

¹ Universidad de Guadalajara

Blyd. Gral. Marcelino García Barragán # 1451, Guadalajara, Jalisco, 44430, MEXICO-
daniel.ramirez@cucsur.udg.mx; rubenglz@cencar.udg.mx; marellan@cencar.udg.mx; robledo_jorge@hotmail.com;

² Université Laval- denis.rodrigue@gch.laval.ca

Resumen – En el presente estudio se prepararon nanocomposites espumados basados en mezclas de polímeros biodegradables para el sistema policaprolactona/almidón termoplástico (PCL/TPS) utilizando Cloisite 15A (Cl15A) como nanoarcilla y agente de nucleación. Dichas mezclas fueron elaboradas mediante extrusión. Los materiales extruídos fueron expuestos al medio ambiente (MA) para analizar la influencia que tiene el tiempo de exposición sobre sus propiedades mecánicas. Se realizaron ensayos de resistencia mecánica a la compresión, análisis sobre la morfología y se verificó mediante XRD el cambio en la estructura cristalina de las arcillas. El proceso se llevó a cabo en un extrusor monohusillo en el que la temperatura máxima del barril fue de 150 °C. Se estudió el efecto de la adición de nanoarcilla en las propiedades físicas de la espuma así como en el tamaño de burbuja y en la población de burbujas. Los resultados muestran que la densidad de la espuma disminuye con la adición de nanoarcilla de 0-5% obteniéndose tamaños de burbuja más pequeños y una mayor población de celdas por unidad de área. El índice de resorte, la relación de expansión y la compresibilidad de la espuma aumentaron considerablemente con la adición de nanoarcillas, lo que comprueba que se tiene una mejor estabilidad estructural con la adición de MMT. El proceso llevado a cabo en el presente estudio es un buen método para obtener tamaño de burbuja de 100 µm o menores en un polímero biodegradable.

Introducción

Las espumas de polímeros han atraído una creciente atención debido a sus múltiples aplicaciones como lo son empaques de sostenimiento, adsorbentes, aislamiento térmico e incluso soportes para catalizadores (1–5). El principal motivo para ello es la disminución de material con respecto a las piezas sólidas y su capacidad que tienen para absorber el impacto y disiparlo (5,6). No obstante, las piezas de polímeros espumados generalmente están basadas en polímeros sintéticos no biodegradables, lo que ha provocado una creciente acumulación de residuos sólidos en los rellenos sanitarios alrededor del mundo (1,7,8). Una mejor opción sería reemplazarlos por polímeros de origen biológico y/o biodegradables. Sin embargo, los polímeros biodegradables generalmente tienen altos costos y presentan dificultades para ser procesados, lo que limita sus posibles aplicaciones (9). Por su parte el almidón termoplástico ha generado muchas expectativas para su utilización como material polimérico biodegradable debido a su abundancia natural y bajo costo (1, 10-15).

El almidón es un polisacárido que se encuentra presente en las plantas verdes como reserva de energía en forma de pequeños gránulos. Aunque los gránulos de almidón son muy

similares en su composición química, son muy heterogéneos en tamaño, forma y constituyentes moleculares (16, 17). Uno de los aspectos más representativos de un almidón es su proporción de los polisacáridos amilosa y amilopectina, el primero formado por cadenas lineales de α -D-glucopiranosilo y el segundo por cadenas altamente ramificadas de la misma unidad de repetición (16). Los gránulos de almidón no pueden procesarse como un material plástico sin la adición de un plastificante, ya que los esfuerzos cortantes durante el procesamiento lo degradarían antes que fundirlo (18). No obstante, al adicionar un material de baja viscosidad afín al almidón, este puede interactuar entre las moléculas lubricándolas y proporcionando la posibilidad de hacerlo fluir bajo ciertas condiciones de temperatura y esfuerzos cortantes (18,19).

En años recientes algunos trabajos han realizado el espumado de almidón termoplástico con buenos resultados. Sin embargo generalmente el agente espumante utilizado de manera común, es la misma humedad que contiene los gránulos de almidón, ya que estos son altamente hidrofílicos, o incluso se puede adicionar agua para estandarizar la cantidad de humedad que contienen (2, 20-23). Este método no permite tener un gran control sobre la morfología de las espumas y generalmente se obtienen materiales macrocelulares, lo cual limita sus posibilidades de aplicación. En algunos trabajos se ha intentado adicionar algunos agentes de nucleación para disminuir el tamaño de las burbujas con resultados medianamente satisfactorios, ya que las cargas como talco (20) o cáscara de huevo molida (2) tienden a disminuir la capacidad de las espumas de almidón de recobrar su forma original después de someterlas a una compresión, y por otro lado las vuelve más frágiles.

El agente de nucleación que ha mostrado una mayor nobleza en los últimos años son las nanoarcillas, por permitir tamaños de burbuja homogéneos y a la vez muy pequeños (24, 25). Estas nanoarcillas han sido modificadas adicionándoles un grupo orgánico en su estructura para hacerlas más afines a los polímeros sintéticos y biopolímeros. Estos materiales proporcionan una extensa área superficial por gramo, lo que resulta en muchísimos puntos en donde pueden comenzar a crecer las burbujas. En el presente estudio se analizaron las espumas de mezclas de almidón termoplástico y policaprolactona mezcladas con nanoarcilla Cloisite 15-A, utilizando azodicarbonamida como agente espumante químico.

Sección Experimental

Materiales

Almidón nativo con 5 % de contenido de humedad fue obtenido de Almex (México). Glicerol fue obtenido de Golden Bell reactivos. PCL (Policaprolactona) CAPA 6800 fue proveída por Solvay Chemical y montmorillonita Cloisite 15A de Southern Clay.

Preparación de las mezclas.

Previo a la extrusión, el almidón y la Cloisita 15A fueron secados en una estufa de vacío durante 24 h a 60 °C. Posteriormente se mezclaron adicionando 0, 1, 3 and 5% de MMT en almidón. La extrusión se llevó a cabo en un extrusor monohusillo marca Haake con 4 zonas de calentamiento se colocaron las mezclas de TPS 10, 20 y 30% de PCL y 25% de agua como plastificante y agente espumante. Se extruyeron con una velocidad de los husillos de 55 rpm obteniéndose cilindros espumados en un dado de 4 mm de diámetro. Las

temperaturas de las zonas de calentamiento fueron prefijadas en 55, 100, 120 y 150 °C respectivamente.

Energía mecánica específica (SME)

La energía mecánica específica está definida como el total de energía mecánica requerida por unidad de masa seca extraída. Los materiales extruídos fueron recolectados durante 30 segundos y secados, SME ($W h kg^{-3}$) fue calculada como:

$$SME = \frac{2 \times \pi \left(\frac{n}{60} \right) \times \tau}{MFR} \quad (1)$$

En donde n es la velocidad del husillo (rpm), τ es el torque (N-m), y MFR: es el flujo másico ($kg h^{-1}$).

Relación de expansión (RE).

La relación de expansión fue calculada dividiendo el diámetro de la espuma extraída entre el diámetro del dado. Se realizaron 20 mediciones de cada espécimen y el resultado se reporta como el promedio de todas.

Índice de Resorteo (SI)

Las mediciones del índice de resorteo (SI) fueron llevadas a cabo utilizando una máquina de pruebas universales marca Instron modelo 4411. Cinco piezas de las espumas (de forma cilíndrica y 5 cm de longitud) fueron colocadas entre platos paralelos y comprimidos de uno en uno a una velocidad de 10mm/min. La muestra fue recomprimada después de 1 minuto de reposo para disipar el esfuerzo y la deformación de la primera compresión. El SI fue calculado dividiendo la fuerza de la recompresión entre la fuerza de la compresión inicial. El valor promedio fue obtenido después de realizar 5 réplicas del experimento de acuerdo con (25).

Compresibilidad

La compresibilidad fue calculada utilizando los mismos datos obtenidos durante las pruebas de SI, dividiendo la fuerza requerida para comprimir las muestras al 80 % entre el área seccional inicial de las espumas (26).

Resultados y Discusión

Se prepararon espumas de las mezclas C15A/PCL/TPS utilizando el vapor generado por agua añadida a las mezclas, como agente espumante. En la tabla 1 se observa la densidad y el coeficiente de expansión (ER) para las muestras espumadas con agua, en ella se puede observar que el ER disminuye a medida que se incrementa la proporción de MMT de una manera similar a lo observado por (2) de valores máximos de 4.05 para 1% de C15A y 10 % de PCL, hasta valores de 2.78, para la misma muestra. Por otro lado, se observa un incremento en la densidad, lo cual es una consecuencia lógica de tener una menor expansión y adicionar una carga. No obstante, al adicionar una mayor cantidad de PCL, la

densidad también aumenta. Esto es atribuido a la baja viscosidad de la PCL cuando no está sujeta a corte. De tal manera que al salir del extrusor las burbujas formadas colapsan disminuyendo su ER y aumentando su densidad.

Tabla 1 Densidad y coeficiente de expansión para los nanocomposites espumados con agua.

C15A (%)	Contenido de PCL (%)							
	7.5		10		20		30	
	Coef. Exp. (-)	Densidad (g/cm ³)	Coef. Exp. (-)	Densidad (g/cm ³)	Coef. Exp. (-)	Densidad (g/cm ³)	Coef. Exp. (-)	Densidad (g/cm ³)
1	3.38±0.01	0.46±0.05	4.05±0.03	0.29±0.07	2.33±0.02	0.56±0.03	2.34±0.04	0.63±0.01
3	3.18±0.02	0.44±0.05	3.75±0.01	0.36±0.05	2.54±0.01	0.46±0.01	2.94±0.01	0.57±0.04
5	2.1±0.04	0.59±0.02	2.78±0.01	0.54±0.07	2.09±0.00	0.77±0.05	1.7±0.03	0.73±0.03

Contenido de humedad de las espumas (MC).

La figura 1 muestra el contenido de humedad en función del tiempo para las muestras espumadas con agua. En ella se puede observar que al aumentar la concentración de PCL el contenido de humedad en el equilibrio disminuye, pero también lo hace la velocidad de difusión. Con respecto a la cantidad de MMT se aprecia que al aumentar la cantidad de C15A, disminuye tanto la velocidad de difusión como el contenido de humedad en el equilibrio.

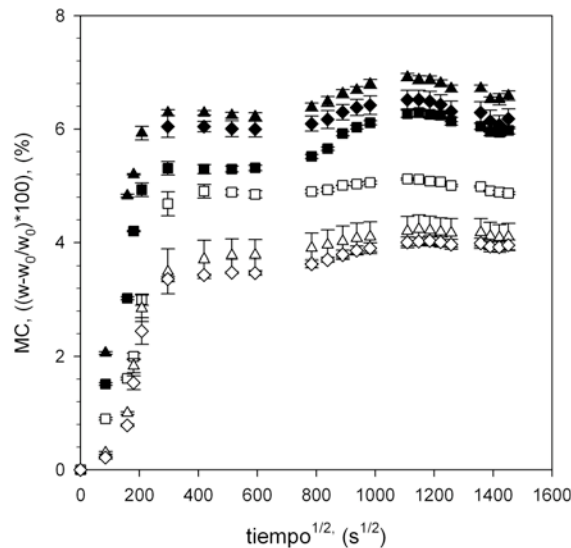


Figura 1. Contenido de humedad como una función de la raíz cuadrada del tiempo para los nanocomposites espumados con agua que contienen 1 (■), 3 (▲) y 5 % (◆) de C15A para 10% (símbolos rellenos) y 30% (símbolos abiertos) de PCL.

Propiedades mecánicas de las espumas.

El índice de resorteo (SI) y la compresibilidad son propiedades importantes de las espumas extruídas. El SI está relacionado con la resiliencia y se refiere a la habilidad que tiene un material de recobrar su forma original después de haber sido deformado. Un SI cercano a 1 indica un alto grado de rebote de un material después de haber sido comprimido. La compresibilidad describe la habilidad de amortiguamiento de un material y está relacionado con su dureza o suavidad. Las figuras 2 y 3 presentan la compresibilidad y el índice de resorteo respectivamente para los nanocomposites espumados con agua. Como estas espumas no contienen un plastificante adicional que el agua inicial con el cual se realiza el espumado, tienden a ser muy rígidas. Por su parte el índice de resorteo de estas espumas se mantiene con valores inferiores a los obtenidos para las espumas químicas. Por ejemplo, las espumas obtenidas con ACA que presentan in (SI) menor, son las que contienen 10% de PCL y 5 % de MMT con un valor cercano a 0.6 en el equilibrio. Para las mismas concentraciones de PCL y C15A, pero espumado con agua, el valor de índice de resorteo en el equilibrio es inferior a 0.2. Esto es porque las espumas elaboradas con agua como agente espumante son muy rígidas y tienen muy pobre integridad estructural, por lo que se quiebran fácilmente al ser comprimidas.

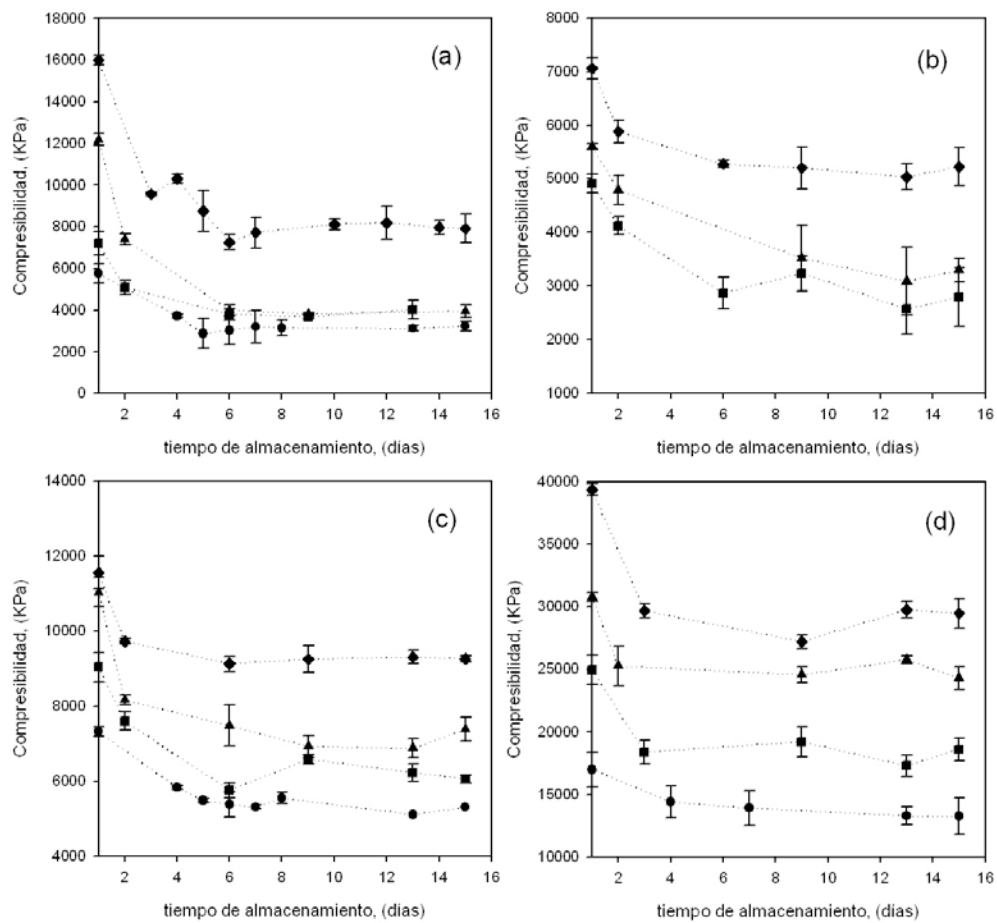


Figura 2 Compresibilidad como una función del tiempo de almacenamiento para los nanocomposites espumados con agua que contienen 0, (●), 1 (■), 3 (▲) y 5 % (◆) de C15A para 0% (a), 10% (b), 20 % (c) y 30% (d) de PCL.

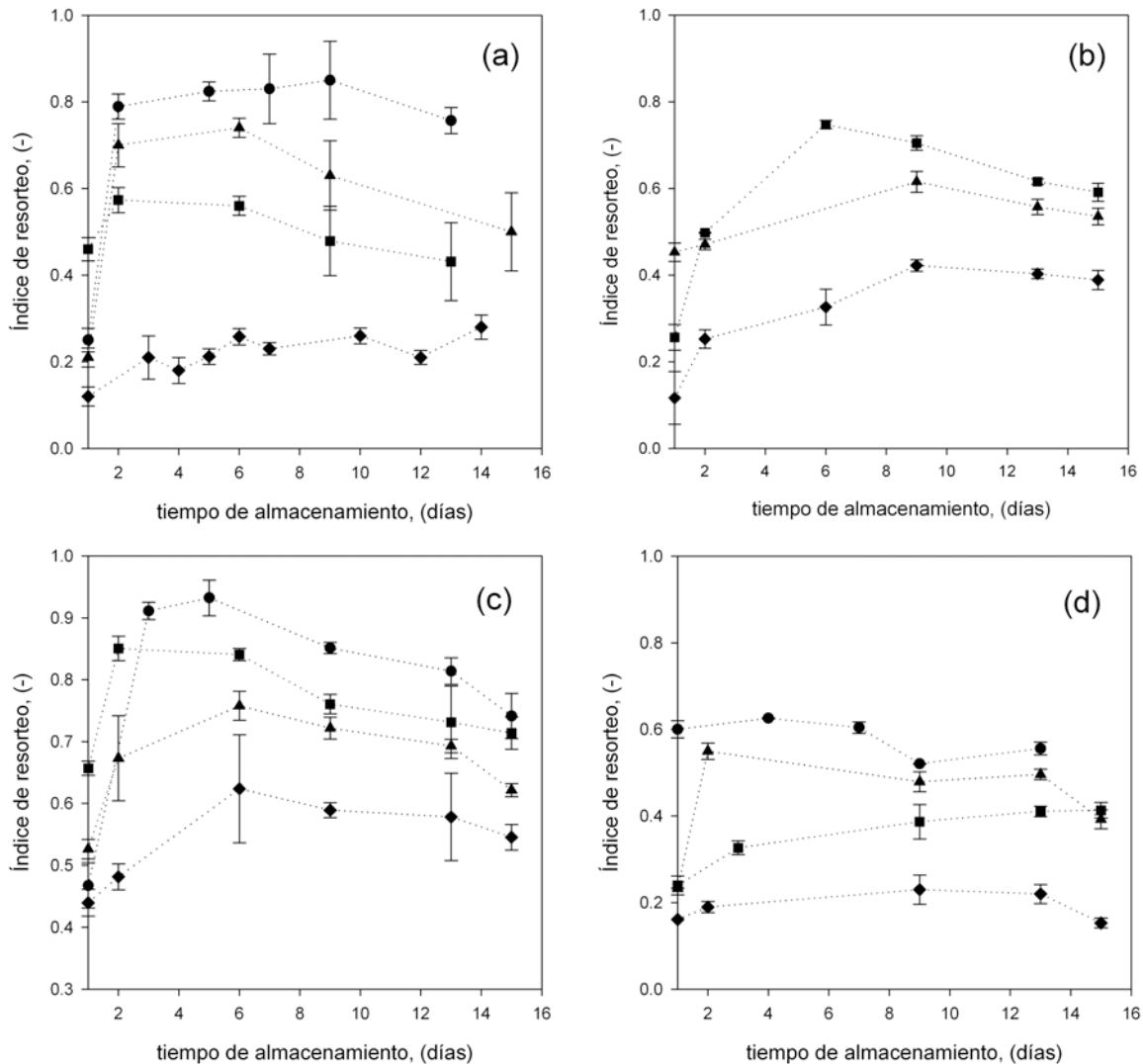


Figura 3 Índice de resorteo como una función del tiempo de almacenamiento para los nanocomposites espumados con agua que contienen 0, (●), 1 (■), 3 (▲) y 5 % (◆) de C15A para 0% (a), 10% (b), 20 % (c) y 30% (d) de PCL.

Morfología

En el caso de las espumas elaboradas utilizando agua como agente espumante, el cambio en el tamaño de burbuja con la adición de C15A es perceptible a simple vista en la figura 4. De tener burbujas inmensurables mediante el método utilizado al tener muestras con 0% de MMT, las burbujas se reducen progresivamente con la adición de arcilla hasta medir 1 ± 0.7 mm de diámetro. No obstante la adición de PCL proporciona estabilidad estructural a las espumas, por otro lado provoca el colapsamiento de las burbujas cuando excede el 20%. De lo que se puede observar por las fotografías y por inspección visual simple de las espumas, al adicionar 30 % de PCL las muestras no presentan un espumado homogéneo.

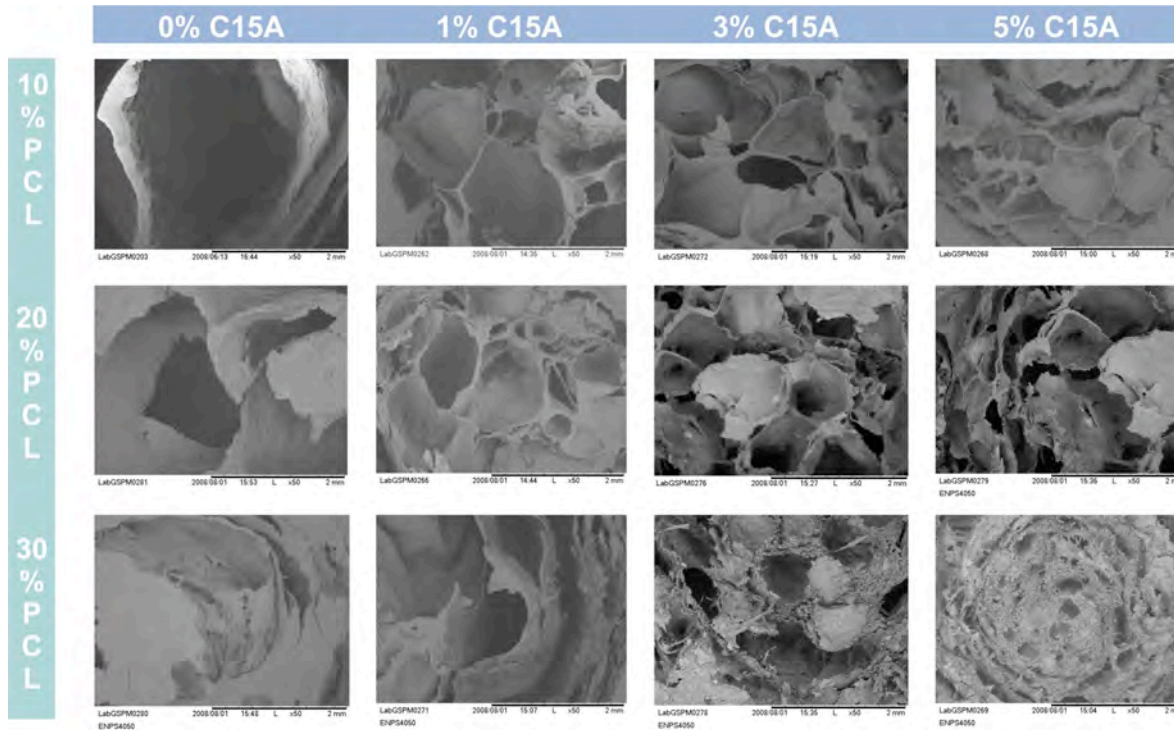


Figura 4. Microfotografías de los nanocomposites espumados con agua.

Análisis mediante XRD

Con el objetivo de investigar el tipo de dispersión de las nanolaminillas de MMT dentro de la matriz polimérica, se realizó un análisis mediante difracción de rayos X en los composites espumados. Dichos análisis, fueron llevados a cabo en un difractómetro marca Rigaku modelo Dmax 2100 (30kV, 16mA, $\lambda=1.788$). Las muestras fueron escaneadas en un rango de ángulo de difracción 2θ de 2 hasta 12 con un paso de 0.05° y una velocidad de escaneo de 5 s/paso. La figura 5.47 muestra los patrones de los XRD obtenidos del TPS, de la C15A y de los nanocomposites con 5% de MMT. El almidón no muestra picos en el rango de estudio en donde la MMT muestra 2 picos alrededor de los ángulos 2θ de 5.5 (18.6 \AA) y 8 (12.1 \AA) respectivamente. En los composites, no se observa ningún pico en el rango de estudio, lo cual sugiere que las laminillas de los silicatos forman un nanocompuesto completamente exfoliado MMT/TPS (11). Esto probablemente se debe a la fuerte interacción polar que existe entre los grupos hidroxilo presentes tanto en las cadenas de la amilasa y la amilopectina, el glicerol y las laminillas de los silicatos (27).

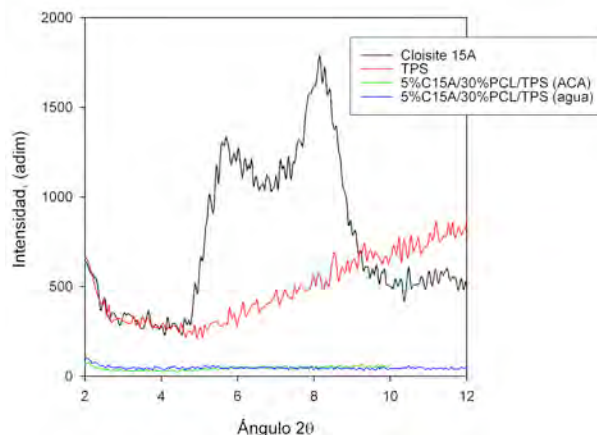


Figura 5 Patrones de difracción mediante XRD para Cloisite 15A, TPS y nanocomposite de TPS con 5 % de C15A.

Conclusiones

El procesamiento y las propiedades de materiales basados en almidón es un área emergente que requiere de numerosos estudios aún. Con el presente trabajo se lograron obtener algunos avances en dicho campo. Sin embargo, se necesita profundizar en cada uno de los tipos de procesamiento utilizados para poder comprender algunos fenómenos que ocurren durante el procesamiento y durante el almacenamiento de dichos materiales. Con el paso de los días y debido a la acción de la humedad, las probetas plastifican y por ello se vuelven flexibles y elásticas disminuyendo de manera importante los valores obtenidos para la compresibilidad y aumentando el índice de resorteo.

Referencias

1. J. Guana; K.M. Eskridge; M.A. Hanna *Ind. Crops and Prod.* 2005, 22, 109.
2. Y. Xu and Milford Hanna *Packag. Technol. Sci.* 2007, 20,165.
3. D. Klemperner, and K.C. Frisch, *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology.* Oxford University Press: Munich; Vienna; New York, 1991
4. A.H. Landrock *Handbook of Plastic Foams: Types, Properties, Manufacture and Applications.*, Noyes Publications, Miller Road, Park Ridge, New Jersey,1995
5. R.P. Juntunen; V.Kumar; J.E.Weller, *J. Vinyl Add. Tech.* 2000, 6, 93.
6. E. Herrera Tejeda; C. Zepeda Sahagún; R.González-Núñez; D. Rodrigue *ANTEC Proc.* 2004, 3165.
7. P. Rachtanapun; L. M. Matuana; and S. E. M. Selke *ANTEC Proc.* 2003, 1762.
8. P. Rachtanapun; S. E. M. Selke; L. M. Matuana *JAPS* 2004, 93, 364.
9. K. Chang-Hyeon; C.K. Young; P. Jung-Ki, *Polym. Eng. Sci.* 2001, 41, 542.
10. J.L. Willett; R.L. Shogren, *Polymer* 2002, 43, 5935.
11. S. Sinha-Ray; M. Bousmina *Prog. Mat. Sci.* 2005, 50, 962.
12. S. Kalambur; S.S.H Rizvi *Polym. Eng. Sci.* 2006, 46, 5.
13. R.A. de Graafa; A.P. Karmanb, L.P.B.M. Janssen, *Starch/Stärke* 2003, 55.80.
14. W. Ning; Y. Jiugao; M. Xiaofei; W. Ying *Carbohydr. Polym.* 2007, 67, 446.
15. Y. Nabar; R. Narayan; M. Schindler *Polym. Eng. Sci.* 2006, 46, 438.

16. R.P. Ellis; M.P. Cochrane; M.F.B. Dale *J. Sci. Food Agric.* 1998, 77, 289.
17. A. Buleon; P. Colonna; V. Planchot, *Inter. J. Biol. Macromol.* 1998, 23, 307.
18. M.C. Van Dek Burgt; M.E. Van Der Woude and L.P.B.M. Janssen, *Jour. Vin. Addit. Technol.* 1996, 2, 170.
19. P.A. Perry and A.M. Donald *Biomacromolecules* 2000, 1, 424.
20. J. Guan and M.A. Hanna, *Biomacromolecules* 2004, 5, 2329.
21. P. Cinelli; E. Chiellini; J.W. Lawton; S.H. Imam *Polym. Degrad. Stabil.* 2006, 91, 1147.
22. D. Preechawong; M. Peesan; P. Supaphol; R. Rujiravanit, *Polym. Test.* 2004, 23, 651.
23. J. Zhou; J. Song; R. Parker, *Carbohydr. Polym.* 2007, 69, 445.
24. M. Chen; B. Chen and J.R.G. Evans, *Nanotechnology* 2005, 16, 2334.
25. Y. Xu; J. Zhou; M.A. Hanna *Cereal Chem.* 2005, 82, 1.
26. Q. Fang; y M.A. Hanna *Cereal Chem.* 2000, 77, 779.
27. H.M. Park; X. Li; C.Z. Jin; C.Y. Park; W.J. Cho; C.K. Ha *Macromol. Mat. Eng.* 2002, 287, 553.

SINTESIS DE NUEVOS ADITIVOS ANTIENCOGIMIENTO A PARTIR DE LA GLICERINA PARA LA FOTOPOLIMERIZACIÓN CATIONICA DE MONOMEROS EPÓXICOS

M. L. Berlanga Duarte¹; R. Acosta Ortiz¹, A. G. Savage Gómez¹, A.E. García Valdez¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna Herosillo No. 140, Saltillo Coahuila. c.p. 25253, México. lydiab@ciqa.mx; rcosta@ciqa.mx; agsavage@hotmail.com; aegarcia@ciqa.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la preparación de dos nuevos monómeros del tipo ortoespirocarbonato: uno de ellos monofuncionalizado con un grupo hidroxilo (HEMI SOC-OL) y el otro con dos grupos hidroxilo (SOC-DIOL). Estos monómeros se obtienen al hacer reaccionar la glicerina con el tetraetil ortocarbonato en una relación estequiométrica de 2:1. Una vez preparados y caracterizados, se estudió el efecto de uno de éstos monómeros (SOC DIOL) como agentes antiencogimiento en la fotopolimerización cationica de un monómero comercial: 3,4-epoxiciclohexilmetil 3,4epoxiciclohexancarboxilato (3,4 EP). Al analizar la reactividad del monómero SOC DIOL por medio de la técnica de Tiempo Real-FT-IR (RT-FT-IR), se encontró que al polimerizar el monómero epóxico 3,4 EP con 30 % del SOC DIOL se alcanzó una conversión de 78% presentándose una aceleración en la velocidad de polimerización, observándose una disminución en la velocidad de polimerización al incrementar la concentración de los mismos. Este monómero sintetizado SOC DIOL resultó ser efectivo como agente antiencogimiento al incrementarse su concentración

Introducción

El encogimiento que ocurre al llevarse a cabo una polimerización es un fenómeno inherente a todos los tipos de polimerizaciones. En algunos casos como en materiales compuestos y otras aplicaciones en las cuales se requiere una alta precisión en la estabilidad dimensional, el encogimiento se convierte en un problema grave ya que puede ocasionar fallas en el material o la pérdida de las dimensiones adecuadas. Se han ensayado diferentes estrategias para contrarrestar este problema y una de las más eficientes es mediante el uso de aditivos que promuevan la expansión en volumen reduciendo o eliminando el nivel de encogimiento.

En el área de las fotopolimerizaciones el encogimiento también representa un serio problema ya que este tipo de polimerización por sus características, tiene un amplio uso en recubrimientos. Al llevarse a cabo la fotopolimerización de un recubrimiento y que éste se retraiga como resultado del encogimiento, da lugar a delaminación y a imperfecciones que dañan el recubrimiento. Otras aplicaciones de las fotopolimerizaciones en las cuales el encogimiento afecta seriamente el desempeño final son en rellenos dentales, en adhesivos fotocurables y en estereolitografía. Es por esta razón que en las últimas dos décadas se han llevado a cabo diversos estudios enfocados a eliminar el fenómeno de encogimiento en las fotopolimerizaciones¹.

Específicamente las resinas epóxicas curadas cationicamente mediante la acción de luz UV son de especial interés en el sector industrial debido a que los polímeros derivados de éstas presentan excelentes propiedades físicas, mecánicas y ópticas. Sin embargo, la mayoría de las resinas epóxicas presentan un encogimiento en su volumen alrededor del 2 al 6 %

durante la fotopolimerización, por lo que es de suma importancia considerar el nivel de encogimiento y la manera de prevenirlo en el diseño de materiales que requieren dimensiones precisas o para la preparación de materiales compuestos ^[2].

El diseño y la síntesis de monómeros con propiedades antiencogimiento o que presenten expansión de volumen ha sido de gran interés en los últimos años. Dentro de éstos monómeros se encuentran los ortoespirocarbonatos (SOC), ortoespiroesteres (SOE) así como otro tipo de monómeros bicíclicos ^[3].

Dentro de estos monómeros los ortoespirocarbonatos (SOC) han demostrado ser los más eficientes ya que al polimerizar expanden su volumen hasta en un 10 % ^[1]. Esta alta expansión de volumen se basa en la liberación de la estructura compacta del monómero inicial al darse la doble polimerización por apertura de anillo.

En este trabajo se propone la síntesis de dos monómeros expandibles de tipo ortoespirocarbonatos en donde uno de ellos es evaluado para probarlo en la reducción o eliminación del encogimiento de un polímero epóxico (3,4 EP) producido durante las polimerizaciones fotoiniciadas.

Sección Experimental

Materiales y reactivos

Los reactivos y disolventes utilizados fueron adquiridos de Aldrich Co., Fluka y Jalmek. La mayoría se utilizaron tal como se recibieron.

Glicerina, pureza 99%, CAS 56-81-5, tetraetilortocarbonato, pureza 97 %, ácido *p*-toluensulfónico monohidratado, pureza 98.5 %, mallas moleculares Tipo 4A, carbonato de sodio anhidro, 3,4-epoxiciclohexilmetil 3,4 epoxiciclohexancarboxilato, Bisfenol A diglicidil éter (Araldite[®] CY 225), (4-*n*-deciloxifenil) feniliodonio hexafluoroantimonato Trifenilsulfonio hexafluoroantimonato (Cyracure[®] UV 16974 en solución con carbonato de propileno a una concentración de 50%), Union Carbide.

Síntesis y caracterización de los monómeros ortoespirocarbonato (SOC DIOL y HEMI SOC-OL)

La síntesis de los monómeros ortoespirocarbonato se llevó a cabo mediante la reacción de transesterificación de la glicerina con el tetraetilortocarbonato en presencia del ácido *p*-toluensulfónico en éter etílico como disolvente, tal como se muestra en la figura 1. La caracterización de los monómeros se llevó a cabo por FT-IR, H¹ RMN, así como CCD.

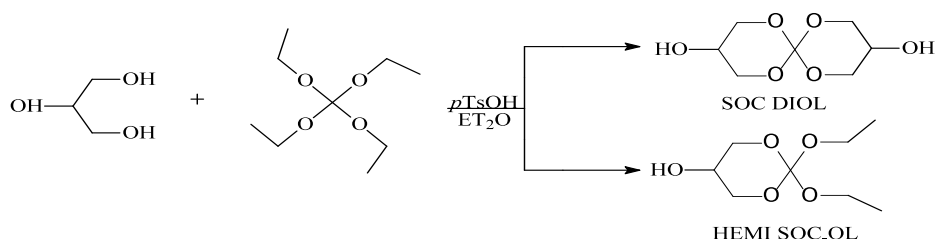


Figura 1. Monómeros ortoespirocarbonato obtenidos en la síntesis.

Evaluación del SOC DIOL como agente antiencogimiento.

El monómero espiroortocarbonato con funcionalidad alcohol fue evaluado como agente antiencogimiento en la fotopolimerización catiónica del monómeros 3,4-epoxiciclohexilmetil 3,4 epoxiciclohexancarboxilato (3,4 EP) utilizando la sal de onio (4-n-deciloxifenil) feniliodonio hexafluoroantimonato (DPPI) como fotoiniciador.

Para la evaluación del monómero fueron consideradas las siguientes determinaciones: cinéticas de polimerización de las formulaciones del monómero mediante la técnica de Tiempo Real-FT-IR (RT-FT-IR); así mismo se determinó el cambio de volumen, mediante la medición de la densidad de las formulaciones antes y después de la polimerización y también fueron determinadas las propiedades viscoelásticas de las películas obtenidas mediante la técnica de análisis dinámico mecánico (DMA).

Resultados y Discusión

Síntesis y caracterización de los monómeros ortoepirocarbonato (SOC DIOL y HEMI SOC-OL)

En la síntesis de los monómeros ortoepirocarbonato, se obtuvieron dos líquidos viscosos, uno soluble en éter etílico y otro soluble en metanol. En la fracción soluble en metanol resultó ser una mezcla de un par de isómeros de diol ortoepirocarbonato nombrados SOC DIOL 1 y SOC DIOL 2, mientras que la fracción soluble en éter etílico resultó ser también una mezcla de isómeros de un ortoepirocarbonato monofuncionalizado nombrado como SOC OL 1 y SOC OL 2, tal y como se muestra en la figura 2.

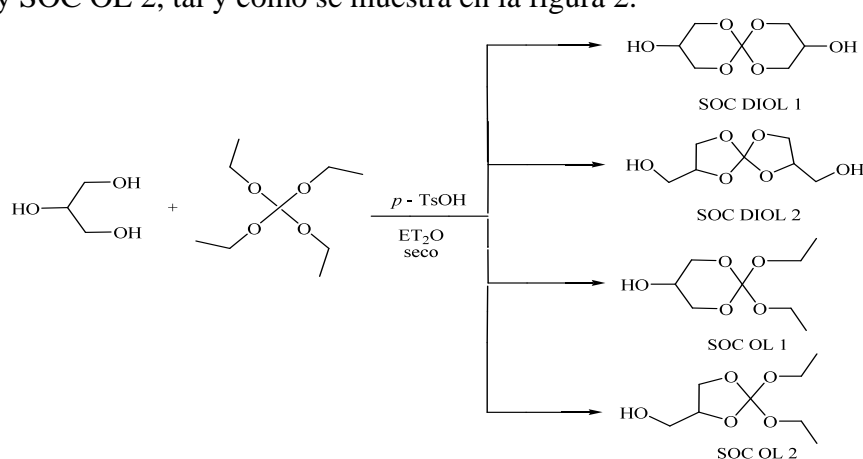


Figura 2. Monómeros obtenidos en la síntesis del espiroortocarbonato

Los isómeros se generaron dependiendo de la manera en la que el tetraetilortocarbonato reaccionó con los grupos hidroxilo de la glicerina. La formación del SOC DIOL1 se deriva de la ciclización del tetraetilortocarbonato con los grupos hidroxilos terminales de la glicerina, dando como resultado un diol ortoepirocarbonato de seis miembros. Mientras que la formación del SOC DIOL 2 se dio cuando el tetraetilortocarbonato reaccionó con los grupos hidroxilo adyacentes de la glicerina, dando como resultado un diol ortoepirocarbonato de cinco miembros. No se llevó a cabo la separación de la mezcla de SOC DIOL debido a que la polaridad de los dos compuestos resultó ser muy similar, por lo que durante la evaluación a esta mezcla de isómeros se le llamó SOC DIOL.

Los compuestos SOC OL 1 y SOC OL 2 resultaron de una reacción en la cual solo se formó un solo ciclo, tanto de 5 como de 6 miembros, llamando a esta mezcla HEMI-SOC OL. Esto nos da un indicio de que para la formación del SOC DIOL, se llevó a cabo en dos

etapas formándose primero el compuesto HEMI-SOC OL y una vez que éste está formado se forma el SOC DIOL. La mezcla de SOC DIOL se obtuvo en un rendimiento del orden de 50% mientras que la mezcla de HEMI-SOC OL se obtuvo con un rendimiento del orden de 25%. La caracterización por CCD se llevó a cabo utilizando una mezcla de AcOEt:MeOH (9:1) como eluyente.

En la Figura 3, se presenta el espectro de RMN de ^1H así como la asignación de los protones en las estructuras de los monómeros de la mezcla para el SOC DIOL (y) y de la mezcla del HEMI-SOC OL (x).

Al analizar la estructura química del SOC DIOL1, se considera que solo debería de tener dos señales, una correspondiente a los protones **a** de los metilenos adyacentes a los átomos de oxígeno del grupo ortoestirocarbonato y la segunda a un protón **b** del metino unido al grupo hidroxilo. Debido a que se encontraron cuatro señales es la razón por la que se consideró que se formaron los dos isómeros. Observando la estructura del isómero SOC DIOL 2, se consideró que la señal **a** debe de tener un desplazamiento muy similar o totalmente sobrelapada a la de los protones **a** del SOC DIOL 1. Además, debería presentar dos señales diferentes: una de los protones **c** del metino unido al átomo de oxígeno del grupo espiro y los protones **d** del metileno unido al alcohol primario. Esto concuerda con los datos experimentales obtenidos en el espectro de RMN de ^1H de la mezcla de SOC DIOL, el cual presentó cuatro señales principales en el intervalo de 3.6 a 4.35 ppm, como se observa en el espectro “y” de la Figura 3.

El protón **g**, correspondiente a los grupos hidroxilo aparece como un triplete pequeño en 3.35 ppm. Este pico desaparece cuando la mezcla de SOC DIOL se corre en óxido de deuterio (D_2O). La mezcla del SOC OL, presenta también cuatro señales prácticamente idénticas a las de la mezcla de SOC DIOL, con dos señales adicionales que son características para los grupos etilo, un triplete **f** que corresponde a los protones del metilo y un cuadruplete **e** correspondiente a los protones de un grupo metileno, tal como se observa en el espectro x de la Figura 3.

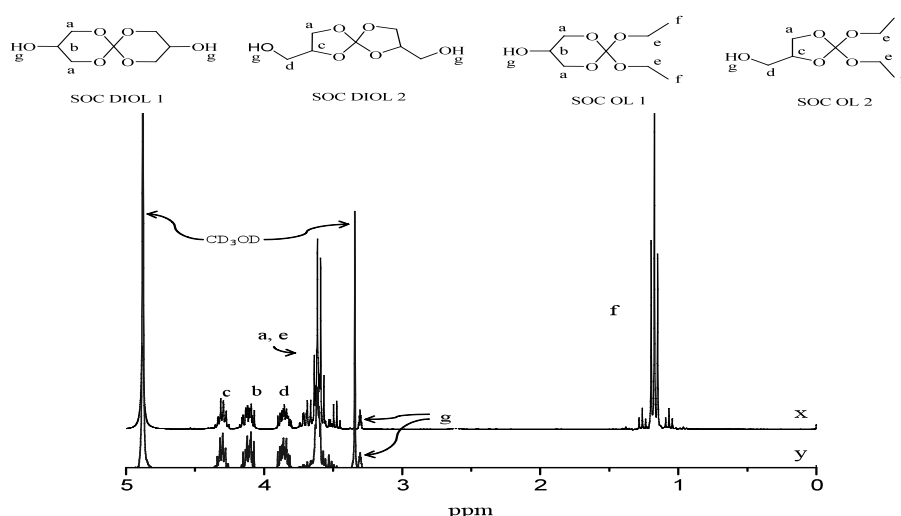


Figura 3. Espectro de RMN de ^1H de 300 MHz a temperatura ambiente de la mezcla de SOC DIOL (y) y de la mezcla de HEMI-SOC OL(x) en metanol deuterado.

El espectro de IR de la mezcla de SOC DIOL y de la mezcla de HEMI SOC OL muestra claramente que los grupos hidroxilo están presentes ya que se observa una señal ancha centrada en 3368.12 cm^{-1} correspondiente al estiramiento ν_{OH} y en 2930.61 cm^{-1} se muestra la banda del estiramiento ν_{CH_2} de los metilenos presentes. En 1232.55 cm^{-1} se muestra la banda del estiramiento $\nu_{\text{asC-O-C}}$ y en 1043.85 cm^{-1} la correspondiente al estiramiento $\nu_{\text{sC-O-C}}$ del grupo ortoespirocarbonato. La banda en 1197.51 cm^{-1} corresponde al estiramiento $\nu_{\text{C-O}}$ debido a la presencia del alcohol, tal y como se observa en la figura 4..

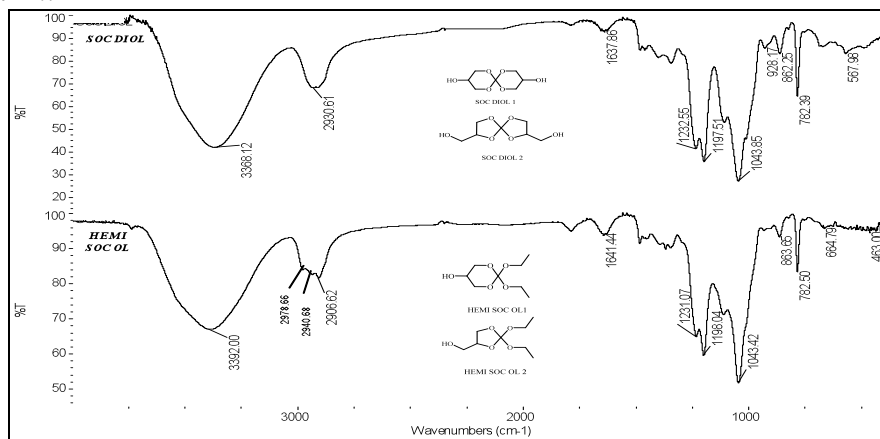


Figura 4. Espectros de FT-IR en líquido de la mezcla de SOC DIOL y de la mezcla de HEMI SOC OL.

Evaluación de los monómeros como agentes antiengorgamiento

Estudios de fotopolimerización

Debido a la dificultad de la separación por destilación o cromatografía en columna, de la mezcla de los dos isómeros que contenía cada monómero SOC DIOL Y HEMI SOC OL, se decidió el uso de la mezcla como fue obtenida, para los estudios de fotopolimerización por UV. Para este estudio solo se evaluó el monómero SOC DIOL, el cual fue formulado como aditivo antiengorgamiento en el monómero difuncional epoxiciclohexano 3,4-EP. Este monómero fue seleccionado debido a su importancia comercial, por su amplio uso en la industria del curado. La concentración de la mezcla SOC DIOL se varió de 5-20% en peso molar, utilizando el fotoiniciador DPPI al 1%. La intensidad de la luz UV fue a 20 mW cm^{-2} , llevando a cabo todos los experimentos a temperatura ambiente.

En la Figura 5, se presentan las curvas de conversión en función del tiempo de irradiación para el monómero epóxico 3,4 EP con la mezcla de SOC DIOL en presencia del iniciador DPPI.

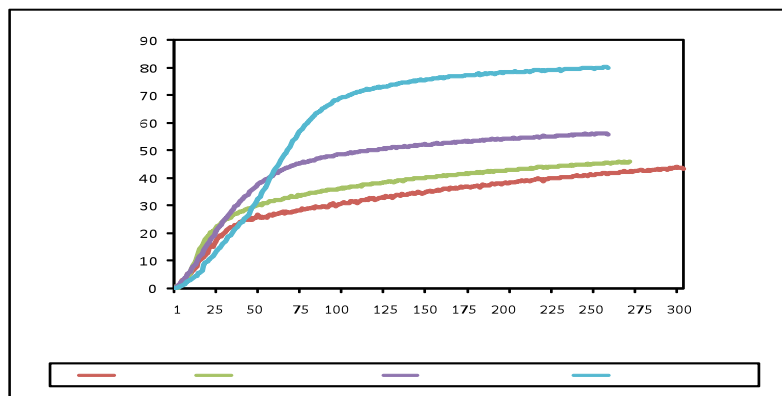


Figura 5. Efecto de la concentración de la mezcla de SOC DIOL en la polimerización del 3,4 EP en presencia de un 1 % del iniciador DPPI.

Se puede observar que el blanco alcanza un 25 % de conversión en los primeros 40 segundos y un 40 % después de 275 segundos confirmando de esta manera la baja reactividad del monómero 3,4 EP. Al agregar el monómero SOC DIOL en una concentración del 5 % se observa un ligero incremento tanto en la velocidad de polimerización como en la conversión. Esto puede ser atribuido a la presencia de los grupos hidroxilo, los cuales inducen la transferencia de protón desde una especie activada a las cadenas en crecimiento del poliéter con grupos oxonio terminales, acelerando la velocidad de fotopolimerización. Este efecto fue reportado previamente por Penczek y Kubisa^[4-6]

Cuando la concentración del SOC DIOL se aumenta a 10 %, la conversión alcanza un 55%, sin embargo, la velocidad de polimerización permanece casi igual que en el caso del SOC DIOL al 5 %. El mismo efecto de incremento se observa también cuando la concentración del SOC DIOL se aumenta a 20 %, donde la conversión alcanza un 78 % con la velocidad de fotopolimerización ligeramente más baja que en las otras concentraciones.

El incremento en la conversión puede atribuirse a la flexibilización inducida en el sistema polimérico por la generación de cadenas de poliétercarbonato formadas cuando se abre la estructura del SOC DIOL, retrasando la vitrificación del sistema, permitiendo de esta manera una mayor movilidad de las especies reactivas. Por lo tanto, la adición del SOC DIOL promueve un alto nivel de conversión cuando se utiliza como aditivo en la fotopolimerización del monómero 3,4 EP.

Estudios por DMA

La determinación de las propiedades viscoelásticas de las películas obtenidas de las formulaciones elaboradas se llevó a cabo mediante el análisis dinámico mecánico (DMA), el cual provee información útil y accesible para determinar el módulo elástico del material a cualquier temperatura de interés y permite conocer la temperatura de transición vítrea (T_g). Las películas fueron obtenidas con las formulaciones elaboradas con el monómero 3,4 EP, el cual se evaluó con el monómero SOC DIOL y el fotoiniciador DPPI en tres formulaciones diferentes.

En la Figura 6, se presentan las curvas módulo-temperatura para las formulaciones del monómero 3,4 EP con diferentes concentraciones del SOC DIOL.

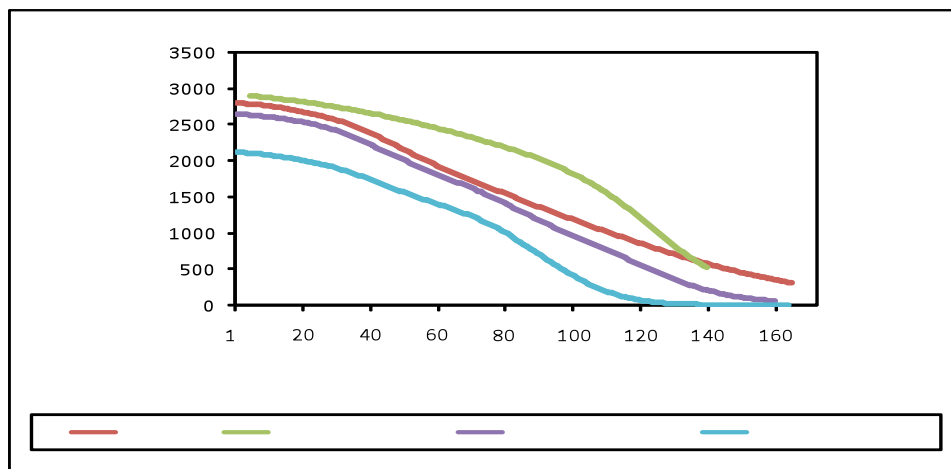


Figura 6. Comparación del módulo elástico (E') determinado por DMA de las muestras con diferente concentración de SOC DIOL con el monómero 3,4 EP.

Se observa que el valor inicial del módulo elástico para la muestra del 3,4 EP disminuye conforme la temperatura aumenta, presentándose una disminución continua en el módulo elástico debido a la transformación de la transición vítrea. A una concentración de 5 % de SOC DIOL existe un incremento en el valor inicial del módulo elástico. La T_g de éste polímero fue además alta (145 °C) como se muestra en la Tabla 1. Esto indica que las propiedades viscoelásticas del polímero se vean mejoradas al agregarse el compuesto espiro a esta concentración. Además, el módulo elástico se mantiene más alto que el del monómero 3,4 EP, en el intervalo de 90-150 °C. Esta mejora puede deberse tanto al incremento en la conversión del grupo epóxico obtenido en la presencia del 5 % del SOC DIOL, así como a un posible incremento en densidad de entrecruzamiento debido a los dos grupos hidroxilo los cuales pueden reaccionar con los grupos oxonio de las cadenas en crecimiento del poliétercarbonato y como resultado de este entrecruzamiento se observe el incremento en el módulo y en los valores de la T_g .

Tabla 1. Valores de T_g determinados por DMA de las películas obtenidas de las formulaciones del monómero 3,4 EP con diferentes concentraciones de SOC DIOL.

Muestra	T_g (°C)
3,4 EP	105
3,4 EP + 5 % SOC DIOL	145
3,4 EP + 10 % SOC DIOL	96
3,4 EP + 20 % SOC DIOL	81

Sin embargo, al incrementar la concentración del SOC DIOL a un 10 % se observa el efecto opuesto. El valor inicial para el módulo elástico es bajo, y el perfil de la curva también es menor en todo el intervalo de temperatura, con un valor de T_g más bajo que el presentado por el monómero 3,4 EP. A una concentración del 20 % del SOC DIOL, la disminución en el módulo elástico es incluso más pronunciada, con un valor de T_g de 81 °C. Esta disminución en el modulo elástico puede explicarse por un lado debido al efecto de la flexibilización de las cadenas poliméricas por la polimerización por apertura de anillo del SOC DIOL.

Medición del encogimiento

La eficiencia del monómero SOC DIOL como aditivo antiencogimiento se determinó al llevarse a cabo la medición de la densidad de las formulaciones antes y después de la polimerización. Los resultados del encogimiento para los polímeros con diferentes concentraciones de SOC DIOL se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Encogimiento de los polimeros derivados del 3,4-EP con diferentes concentraciones de SOC DIOL.

Muestra	% de encogimiento
3,4 EP	-3.97
5 % SOC DIOL	-2.83
10 % SOC DIOL	-2.47
20% SOC DIOL	-2.17

Se puede observar que se logró una importante disminución en el encogimiento en las películas obtenidas de las formulaciones en la presencia del SOC DIOL. Al agregarse una concentración de 5 y 10 % de SOC DIOL se alcanzó una reducción del nivel del encogimiento del 29 y 38 % respectivamente, mientras que al incrementar la concentración del SOC DIOL a 20 % se logró una reducción del 45 % en comparación con el encogimiento presentado por el 3,4 EP sin el aditivo. Por lo tanto se puede decir que el monómero SOC DIOL redujo significativamente el encogimiento del poliéter obtenido de la polimerización del monómero 3,4 EP.

Conclusiones

Una mezcla de dos nuevos SOC DIOLES funcionalizados con grupos hidroxilo de la preparación con glicerina fueron sintetizados. Los análisis por CCD confirmaron que la mezcla es altamente pura y por RMN H⁺ se confirmó que la mezcla de Dioles correspondía a isómeros del SOC de cinco y seis miembros. Cuando la mezcla es utilizada como aditivo de bajo encogimiento en la fotopolimerización de 3,4-EP se observó que ellos promueven significativamente altos niveles de conversiones del monómero cuando incrementan su concentración debido a la flexibilización inducida en las cadenas de poliéter carbonato derivadas de la apertura de anillo del grupo ortoespirocarbonato. La síntesis de estos nuevos dioles ortoespirocarbonato es de interés debido a que estos grupos pueden ser fuertemente funcionalizados por medio de los grupos hidroxilo, mediante reacciones de esterificación o esterificaciones, con grupos funcionales capaces de polimerizar por mecanismos catiónicos, con potencial aplicación en materiales dentales.

Agradecimientos

Se agradece al CONACYT por el apoyo brindado en el proyecto 80108.

Referencias

1. Daisuke Nagai, Masaki Nishida, Tomomi Nagasawa, Bungo Ochiai, Koji Miyazaki, Takeshi Endo. *Macromol. Rapid Commun.* 2006, 27, 921–925.

2. Marco Sangermano, Ricardo Acosta Ortiz, Bertha A. Puente Urbina, Lydia Berlanga Duarte, Aida E. Garcia Váldez, Ramiro Guerrero Santos. *European Polymer Journal* 2008, 44, 1046–1052.
3. Robert E. Smith, Charles S. Pinzino, Cecil C. Chappelow, Andrew J. Holder, Elisabet L. Kostoryz, Jill R. Guthrie, Matthew Miller, David M. Yourtee, J. David Eick. *J. of Appl. Polym. Sci.* 2004, 92, 62-71.
4. Penczek S., Kubisa P., *Ring opening polymerization*, P. J. Brunelle Ed., Hanser, Munich 1993, p. 17;
5. Kubisa P., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 2003, 41, 457;
6. Penczek S., Kubisa P., Matyjaszewski K., Szymanski R., “*Cationic polymerization and related processes*”, E. J. Goethals Ed., Academic Press, New York, 1984, p. 139

SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS BASE PS Y PMMA SINTETIZADOS POR EMULSIÓN CON NANOPARTÍCULAS DE AG

R. Betancourt-Galindo¹, C. Cabrera-Miranda¹, B. Puente Urbina¹, O. Rodríguez Fernández¹, M. L. López Quintanilla¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna No. 140 Saltillo 400. Saltillo, Coah., México. rgalindo@ciqa.mx, cccabrera1603@gmail.com, bapuente@ciqa.mx, oliverio@ciqa.mx, mllq@ciqa.mx

Resumen - La síntesis de nanocompuestos base PS y PMMA se llevó a cabo a partir de la incorporación de nanopartículas de Ag modificadas superficialmente. La modificación superficial de las partículas de plata se realizó utilizando 3-aminopropil trimetoxisilano (APTMS) con una relación 1:1 (w/v), con respecto a las nanopartículas. La síntesis de los nanocompuestos se efectuó mediante la técnica de polimerización en emulsión a 80°C, empleando para ello dos distintos monómeros, estireno y metilmetacrilato, respectivamente, bromuro de cetil trimetilamonio (CTAB) como surfactante y 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN) como iniciador. El nanocompuesto obtenido, fue caracterizado por microscopía electrónica de transmisión (HRTEM), espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA), ambos nanocompuestos presentan una morfología y una distribución de tamaño de partícula uniforme.

Introducción

En los últimos años los materiales nanocompuestos han sido de gran interés científico e industrial en la Nanotecnología debido a su habilidad para crear, controlar y manipular objetos a escala nanométrica con el objetivo de producir materiales novedosos que posean alguna propiedad en específico [1], en general los materiales nanocompuestos pueden exhibir diferentes propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, electroquímicas, catalíticas y estructurales que aquellas que posean de forma individual [2]. Existen cuatro métodos principales de polimerización vía radicales libres a partir de las cuales se pueden sintetizar partículas poliméricas del tamaño nanométrico a micra, las cuales son: polimerización en microemulsión, miniemulsión, emulsión, y dispersión [3]. La estabilización de las nanopartículas durante su síntesis puede ser electrostática, estérica, electroestérica o mediante ligandos [4].

La mayoría de los polímeros de emulsión (látex) son producidos mediante la polimerización en emulsión, siendo los componentes del sistema: agua, monómero, surfactante (agente tensoactivo o emulsificante), y un iniciador soluble en agua, este proceso consiste en la dispersión de gotas de monómero en una fase continua acuosa y mantenidos coloidalmente estables durante la homogenización por la adsorción de moléculas de surfactante en la superficie de las gotas de aceite, lo cual proporciona una membrana protectora para prevenir la floculación o coalescencia de las gotas [5, 6, 7]. Mientras que la función del iniciador es nuclear las partículas y proveer un flujo de radicales libres a lo largo de la polimerización [6].

Se requieren cantidades relativamente bajas (1-3 % en peso) de surfactante en una polimerización en emulsión, cuando se emplean cantidades mayores se produce un tamaño de partícula más pequeño. La concentración del iniciador y el contenido de sólidos (por

ejemplo, la relación de la fase monomérica a la fase continua) se podrían ajustar al control del diámetro de partícula. El rango típico del tamaño para las partículas obtenidas por polimerización en emulsión es del orden de 50 a 500 nm de diámetro [6].

El presente trabajo tiene como fin reportar la morfología y conversión obtenida al polimerizar dos diferentes monómeros mediante la técnica de emulsión utilizando el mismo iniciador y surfactante. Se conoce que la modificación superficial de las nanopartículas por medio de injertos sobre el polímero es un camino efectivo para perfeccionar su dispersabilidad en la matriz polimérica, y por lo tanto mejorarla, y con ello acrecentar las propiedades de los compuestos resultantes [7]. Para lograr este fin se emplearon nanopartículas de plata (N_{Ag}) modificadas superficialmente con un organosilano (APTMS) las cuales serán incorporadas posteriormente a la matriz polimérica.

Sección Experimental

Síntesis del nanocompuesto

Materiales

Los reactivos empleados para la síntesis del nanocompuesto fueron: bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB, C₁₉H₄₂NBr) recristalizado para su uso como surfactante, estireno (St, C₈H₈) y metil metacrilato (MMA, C₅H₈O₂) como monómeros, los cuales fueron destilados a vacío y posteriormente almacenados a 4 °C, 2, 2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN, C₈H₁₂N₄) como iniciador y ácido metacrílico (MAA, C₄H₆O₂). Todos los anteriores reactivos fueron provistos por Aldrich. Además se utilizaron las N_{Ag} modificadas como se describió anteriormente, agua desionizada e hidroquinona (HQ, C₆H₆O₂). Para la modificación superficial se emplearon los siguientes reactivos: 3-aminopropil-trimetoxisilano (APTMS, H₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃) al 97 % y octano al 98 % como disolvente también adquiridos con Aldrich.

Metodología

Modificación

La modificación superficial de las N_{Ag} se llevó a cabo mezclando las N_{Ag} con octano y APTMS en una relación 1:1 (N_{Ag}:APTMS) durante 6 h a reflujo. Posteriormente se decantaron y se secaron durante 12 h a 80 °C.

Polimerización

La reacción de polimerización se llevó a cabo en un reactor enchaquetado con una tapa de cuatro bocas bajo atmósfera de N₂ provisto de un agitador mecánico, un refrigerante de rosario y un adaptador. Se preparó una solución micelar surfactante/agua en una relación molar (99.5/0.5). Además se utilizaron nanopartículas de Ag modificadas con APTMS las cuales se agregaron a la fase oleica compuesta por el iniciador (0.5 %) y los monómeros (St o MMA al 20 % y MAA al 1.5 %) todos estos fueron mezclados mediante sonicación utilizando un homogenizador ultrasónico durante 3 minutos. Posteriormente esta solución

se adicionó a la solución micelar y juntas fueron sonificadas durante 2 minutos con la finalidad de obtener una emulsión estable y lograr así una mejor dispersión de las nanopartículas en el sistema de polimerización.

Caracterización

El porcentaje de conversión del nanocompuesto fue evaluado mediante un análisis termogravimétrico (TA Instrument TGA Q500 con un flujo de nitrógeno de 10 °C/min) tomando en cuenta el peso total de partículas resultantes y el peso de los monómeros. Con el fin de evaluar la modificación superficial de las NAg, la incorporación y dispersión de las NAg en el nanocompuesto se realizó un análisis de microscopía electrónica de barrido en un equipo JEOL JFM 7401F.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se aprecia la imagen de la microscopía electrónica de barrido de las nanopartículas de Ag modificadas en donde se observa la dispersión de las NAg en presencia de un agente de modificación. Así como también la presencia de algunos aglomerados, estos debido a su gran área superficial y su alta energía en la superficie, atribuido al tamaño de partícula que estas poseen el cual es < 15 nm, además estas presentan una morfología esférica.

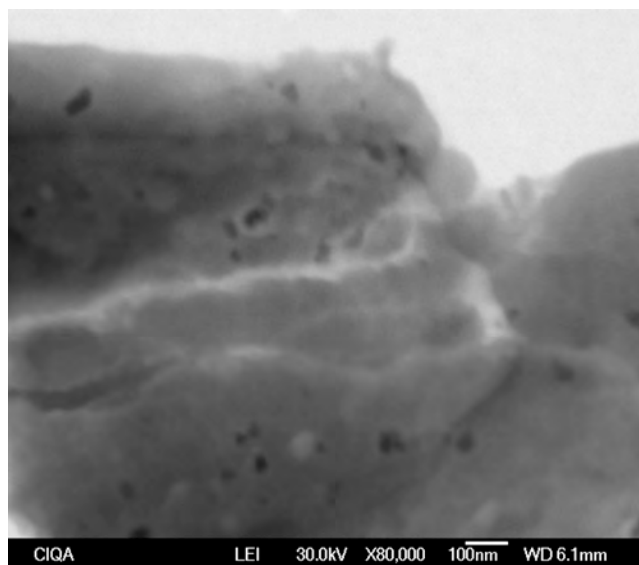


Figura 1. Imagen SEM de la NAg modificadas con APTMS.

En la Figura 2 se muestra la gráfica del % Conversión contra tiempo, que demuestra como aumenta la conversión de St durante el proceso de polimerización. Las nanopartículas inorgánicas funcionalizadas que fueron incorporadas a la fase oleica son rodeadas por el surfactante por medio de adsorción con lo cual se favorecen los sitios de reacción para que ocurra la polimerización, debido a que el área superficial de las NAg se incrementa y hace factible la adsorción del monómero en la superficie de las partículas. Por otra parte la presencia del grupo insaturado en el APTMS da lugar a que pueda ocurrir una

copolimerización con los grupos insaturados del St, obteniéndose así injertos covalentes [8]. Sin embargo la eficiencia de la reacción de encapsulación disminuye conforme transcurre la polimerización posiblemente a que las cadenas poliméricas producidas en la etapa inicial de la polimerización ya fueron encapsuladas sobre la superficie de la NAg, con lo cual se detiene la reacción del grupo polimerizable del St con el grupo polimerizable de la superficie de las NAg [7], siendo esto último un factor determinante para no obtener un 100 % de conversión durante la polimerización en emulsión.

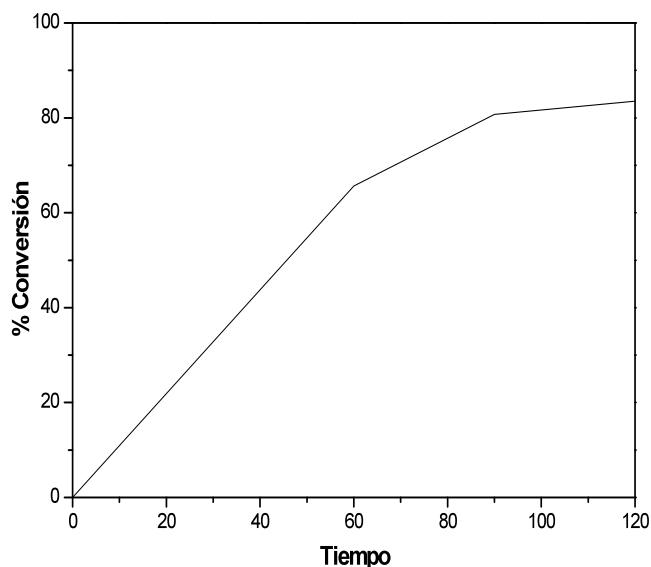


Figura 2. Curva % Conversión contra tiempo del curso de la polimerización.

En la Figura 3 se muestra la morfología del nanocompuesto PS/Ag donde se aprecia que se obtienen partículas con una morfología esférica y con un tamaño alrededor de los 350 nm, así como también se aprecia un cierto grado de encapsulación de las NAg. Es importante mencionar que una parte de ellas se encuentra en la superficie de la nanopartícula de PS lo que se cree que son aglomerados ya que como se observa en la imagen las partículas que se encuentran dispersas son las que quedan dentro de la esfera de PS. De aquí que para lograr un efecto mayor en el proceso de encapsulación debe de existir una mejor dispersión de las NAg ya sea incrementando el tiempo de sonicación o agregando un agente de dispersión de estas que reduzca las interacciones entre las NAg [9].

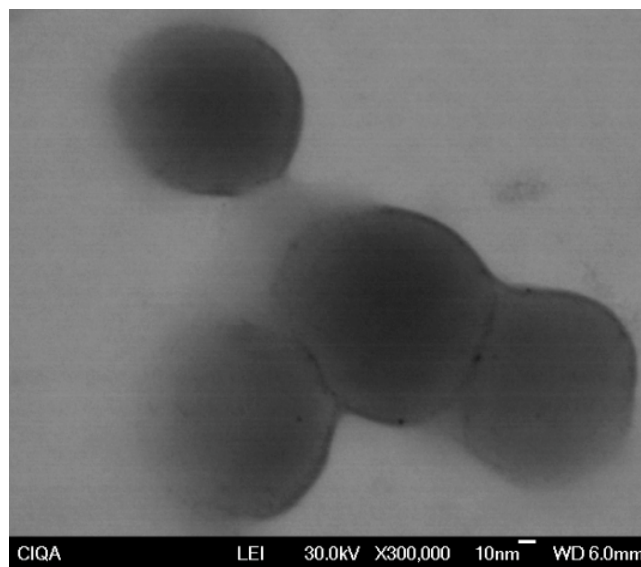


Figura 3. Imagen SEM de las NAg modificada/PS.

La Figura 4 muestra la gráfica de conversión contra tiempo en donde se puede apreciar como la conversión del MMA-MAA se incrementa conforme ocurre la reacción de polimerización. El perfil de la gráfica es atribuido a que el porcentaje de polímero que se encuentra en la superficie se incrementa desde la etapa inicial de polimerización. De manera similar a la reacción donde el monómero es St se atribuye que no es posible obtener un 100% en el valor de conversión debido a que durante el proceso de polimerización se va retrasando la reacción, en este caso del grupo carboxilo del monómero acrílico con el grupo polimerizable de las NAg modificada [7].

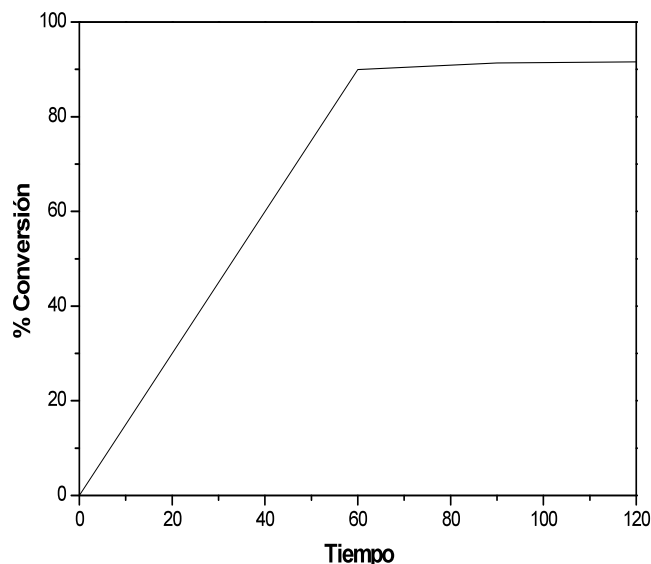


Figura 4. Curva % Conversión contra tiempo del curso de la polimerización.

En la Figura 5 se muestra la imagen del nanocompuesto obtenido a partir de la reacción de polimerización MMA y MAA en presencia de las NAg, las cuales presentaron un tamaño

de partícula alrededor de los 349 nm. La reacción de encapsulación se llevó a cabo a partir de la reacción de los grupos carboxilo con las NAg en donde se observa que las NAg se encuentran en la esfera de PMMA como si estuvieran formando una estructura núcleo-coraza esto debido a la gran reactividad del MMA y el MAA, logrando así una mayor encapsulación que en el caso del poliestireno debido a la capacidad de entrecruzamiento del MMA. La posible razón de que disminuya el grado de encapsulación en la etapa final de polimerización es por que las cadenas producidas al inicio de la reacción ya fueron encapsuladas sobre la superficie de las NAg, lo cual impide que la reacción de los grupos carboxilos del PMAA con los grupos hidroxilo del APTMS de la superficie de las NAg ocurra.

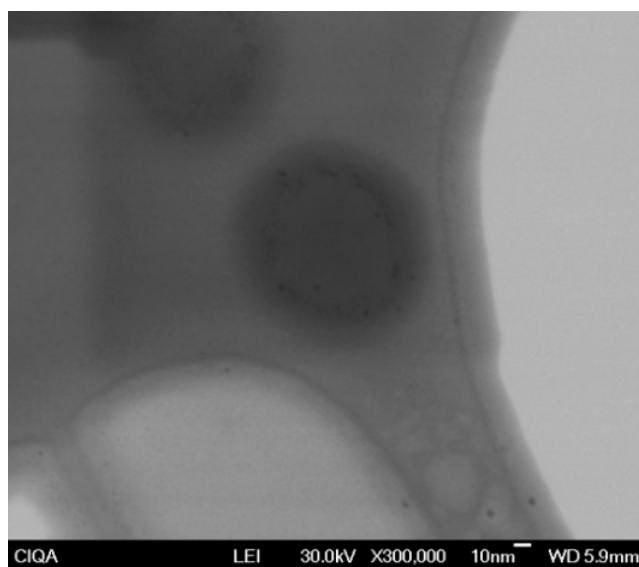


Figura 5. Imagen SEM de las NAg modificada/PMMA.

Conclusiones

La encapsulación de NAg dentro de una matriz de PS o PMMA puede ser llevada a cabo mediante dos etapas. La primera etapa es modificar superficialmente las NAg para lograr una mejor dispersión y adhesión de estas cuando sean incorporadas en la matriz polimérica logrando una afinidad con el monómero y la segunda etapa consiste en realizar la síntesis del nanocompuesto.

Los resultados obtenidos de la incorporación de las NAg en la matriz de PS y PMMA revelan que se debe mejorar la compatibilidad entre el polímero y las NAg. Así mismo, estos demuestran que a medida que ocurre la polimerización el proceso de encapsulación disminuye en la etapa final.

Agradecimientos

Al proyecto SEP-CONACYT CB-80159. El autor le agradece al CONACYT el apoyo otorgado a través de la Beca para Estudios de Maestría No. 224316.

Referencias

1. J. A. Blackman, Ed.; *Handbook of Metallic Nanoparticles*, Elsevier, 2009.
2. P. M. Ajayan; L. S. Schadler; P. V. Braun, *Nanocomposite Science and Technology*, WILEY-VCH, 2003.
3. M. Nomura; H. Tobita; K. Suzuki *Adv. Polym Sci.* 2005, *175*, 1-128.
4. D. Astruc, Ed.; *Nanoparticles and Catalysis*, WILEY-VCH, 2008; Vol. 1, 640.
5. R. G. Gilbert, *Emulsion Polymerization*, Academic Press, 1995.
6. C. D. Anderson; E. S. Daniels, *Emulsion Polymerisation and Latex Applications*, Rapra Review Reports, 2003; Vol. 14.
7. E. Tang; G. Cheng; X. Ma *Powder Technology* 2006, *161*, 209-214.
8. E. Tang; H. Liu; L. Sun; E. Zheng; G. Cheng *European Polymer Journal* 2007, *43*, 4210-4218.
9. H. Zou; S. Wu; J. Shen *Chem. Rev.* 2008, *108*, 3893-3957.

CINÉTICAS DE HINCHAMIENTO DE DOS LÁTEX DE POLIESTIRENO, CON MONÓMEROS COMÚNMENTE UTILIZADOS EN EMULSIÓN

L.J. González Ortiz*, E.J. López Naranjo

*Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco, Blvd. Marcelino García Barragán 1451 – *ljglez@yahoo.com.mx*

La concentración instantánea de(los) monómero(s) en las partículas de un látex, afecta a varios de los fenómenos involucrados en las polimerizaciones en emulsión sembradas (e.g. la velocidad de polimerización y la distribución de pesos moleculares). Además, la viscosidad y las tensiones interfaciales en el sistema son fuertemente dependientes de la concentración local de monómero; la evolución de dichas propiedades influye importantemente en la morfología de partícula y, consecuentemente, en las propiedades finales del látex sintetizado. Además, en el caso de copolimerizaciones sembradas, la composición instantánea de las cadenas copoliméricas formadas es fuertemente dependiente del cociente entre las concentraciones instantáneas de los monómeros en el sitio de reacción (e.g. la partícula). Por lo anterior, es importante conocer, para los sistemas de interés, la velocidad de transferencia de monómero desde la fase acuosa hacia las partículas, y los valores de hinchamiento máximo alcanzables en dichas partículas. En tales circunstancias, en el presente trabajo fueron determinadas las cinéticas de hinchamiento para 192 sistemas diferentes, en donde fueron sistemáticamente modificados: a) el tamaño de la partícula siembra, b) el área interfacial de las partículas presentes en el sistema, c) la proporción monómero/polímero y, d) el tipo de monómero con el que se realiza el hinchamiento. Como resultado, fueron propuestas líneas de tendencia que correlacionan la concentración de monómero en las partículas y la cantidad de monómero adicionado al sistema. Además, para los sistemas con hinchamiento lento, se reporta el tiempo necesario para alcanzar, desde el punto de vista práctico, el equilibrio.

Introducción

Es bien sabido que, en las polimerizaciones en emulsión sembradas (SEPs), la(s) velocidad(es) de polimerización y la distribución de los pesos moleculares del material sintetizado dependen de la(s) concentración(es) global(es) del(os) monómero(s) en el sitio en el que ocurre la polimerización ¹ (por ejemplo: en las partículas de polímero), la(s) cual(es) está(n) a su vez determinada(s) por un balance entre las respectivas velocidades de entrada y de consumo del(os) monómero(s) en las partículas. Así mismo, en el caso de las copolimerizaciones, la composición de las cadenas copoliméricas formadas a un tiempo específico de reacción, es también afectada por tales concentraciones ². Con relación a los sistemas bifásicos sintetizados mediante SEPs, se ha reportado que ³, la evolución en la morfología de la partícula depende, de entre otros, de los parámetros siguientes: a) la viscosidad de las diferentes fases poliméricas, b) las tensiones interfaciales en el sistema y, c) el comportamiento de separación en fases del sistema monómero/polímero en cuestión; dichas características están fuertemente determinadas por la conducta hinchante del sistema. Adicionalmente, es sabido que, durante ciertas SEPs ⁴⁻⁶, es posible la formación de cadenas ramificadas; sería teóricamente esperable que, en tales sistemas, la capacidad para formar cadenas copoliméricas ramificadas y/o las características de tales cadenas ramificadas fueran modificadas por la evolución de las concentraciones de los monómeros a lo largo de la reacción. Por otra parte, la conducta hinchante de ciertas partículas

poliméricas con diferentes monómeros⁷⁻¹⁰ y solventes¹¹⁻¹⁵ ha sido estudiada. No obstante, a pesar de su importancia en el área de emulsión¹⁶⁻¹⁹, las cinéticas de hinchamiento para diferentes niveles de saturación en la fase acuosa, de partículas de poliestireno hinchadas con estireno, acrilato de butilo o, metacrilato de metilo, no han sido previamente investigadas; en el caso específico del sistema PS/estireno, sólo han sido reportados⁹ los valores del hinchamiento máximo a equilibrio de ciertos látex estabilizados con diferentes surfactantes y/o conteniendo partículas con diferentes diámetros promedio. En tales circunstancias, el objetivo de este trabajo es determinar las cinéticas de hinchamiento para 192 látex diferentes, en donde el tamaño inicial de las partículas, su área interfacial, la proporción monómero hinchante/polímero siembra y, el tipo de monómero hinchante fueron sistemáticamente modificados. A partir de los datos obtenidos, fueron propuestas líneas de tendencia que correlacionan la concentración del monómero en las partículas a condiciones de cuasi-equilibrio y la cantidad de monómero adicionada al sistema. Además, para los sistemas que hinchan lentamente, es reportado el tiempo necesario para alcanzar, desde el punto de vista práctico, el hinchamiento a cuasi-equilibrio.

Sección Experimental

Materiales: Fueron utilizados, metacrilato de metilo (MMA; 99%) y acrilato de butilo (BA; 99+%) de la marca Aldrich, así como estireno (S; $\geq 99\%$) de Sigma-Aldrich. Además, fueron requeridos persulfato de potasio ($\geq 99\%$) de Fluka y monolaureato de polioxietileno sorbitano (Tween20) de Sigma-Aldrich. Como implementos para realizar la separación de las partículas, fueron utilizados filtros para jeringa no-estériles (0.2 μm de tamaño de poro).

Instrumentación: Un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz (GBC modelo Cintra) fue utilizado para determinar la cantidad de monómero disuelto en la fase acuosa. Además, se utilizó una balanza analítica (Sartorius BP211D) con una exactitud de 0.01 mg para realizar las determinaciones gravimétricas.

Látex siembra: Para obtener los látex siembra de poliestireno a ser hinchados con los monómeros previamente mencionados, fueron llevadas a cabo dos polimerizaciones en emulsión iniciadas con persulfato de potasio (recetas en Tabla 1); las distribuciones de tamaño de partícula de dichos látex (PSDs) se obtuvieron mediante TEM (micrografías representativas y PSDs están en la Figura 1).

Procedimiento: Fueron preparados 192 látex de poliestireno, para ser hinchados con cada uno de los 3 monómeros considerados (64 látex para cada monómero). Para preparar dichos látex, se utilizaron dos diferentes látex siembra de poliestireno (L04: $d_p \sim 0.4\mu\text{m}$ o, L14: $d_p \sim 1.4\mu\text{m}$), los cuales fueron diluidos con agua para obtener látex con 8 diferentes áreas interfaciales (0.07, 0.15, 0.23 o 0.33 –L14– o, 0.28, 0.55, 0.90 o 1.24 –L04– m^2/g); para cada una de estas áreas, se prepararon 8 muestras idénticas de látex, las cuales se hincharon con una cantidad diferente de monómero, para producir 8 diferentes relaciones másicas monómero/PS (desde 0.2 hasta 3 g de monómero/g de PS). El seguimiento de las cinéticas de hinchamiento se efectuó mediante la medición de la concentración de monómero en la fase líquida (utilizando espectroscopía UV-Vis) y estimando (considerando un balance de masa) la correspondiente concentración instantánea de monómero en las partículas; antes de ser caracterizadas espectroscópicamente, las partículas hinchadas fueron separadas del resto del sistema mediante un proceso de filtrado y, para cada sistema, fueron tomadas 9 o más muestras a tiempos de hinchamiento previamente establecidos (desde 0.5 hasta 264 h).

Resultados y Discusión

Al acercarse al valor de equilibrio, la velocidad de captación de monómero por las partículas es muy baja, de forma que, es difícil, en especial dado el error experimental involucrado, afirmar que se ha llegado, en sentido estricto, a la condición de equilibrio. En tales condiciones, en este trabajo se definió como la “zona de equilibrio”, aquella alrededor del valor de hinchamiento a equilibrio estimado, que dista de dicho valor, no más de 2 unidades porcentuales. En la mayoría de los sistemas estudiados, la “zona de equilibrio” fue alcanzada a tiempos cortos ($< 2h$), lo cual impidió realizar una adecuada estimación del comportamiento del hinchamiento en esa zona, siendo por ello imposible proponer un valor adecuado para el t_e (tiempo de hinchamiento requerido para alcanzar la “zona de equilibrio”). Por brevedad del escrito, sólo será presentada la cinética de captación de monómero para los látex (L04 o, L14) hinchados con MMA, la cual puede ser apreciada en la Figura 2. En dicha figura, los respectivos valores de hinchamiento a equilibrio estimado (líneas punteadas en las figuras superiores), fueron obtenidos a partir del promedio de los valores experimentales medidos a tiempos de hinchamiento largos (L04: $t \geq 48 h$; L14: $t \geq 168 h$); con dichos valores, fueron estimadas las líneas que correlacionan el porcentaje másico MMA en la partícula con la masa relativa de MMA adicionado al sistema, las cuales son mostradas en la Figura 3. Adicionalmente, con la intención de analizar con detalle el hinchamiento a tiempos cortos, en la parte inferior de la Figura 2 son enfocados los datos correspondientes a los sistemas con hinchamiento comparativamente lento, pudiendo ser observado que, en algunos sistemas fueron requeridas más de 24 h para poder alcanzar la concentración de equilibrio. Sin embargo, se debe de reconocer que, a excepción de los sistemas con el más bajo contenido de monómero (donde la diferencia porcentual es moderada), en los sistemas restantes, la diferencia entre el hinchamiento a 1h y el hinchamiento a equilibrio estimado correspondiente puede, desde el punto de vista práctico, ser despreciada. Además, en la Figura 2 puede ser apreciado que, conforme aumenta la proporción MMA/PS (mayor fuerza impulsora para la difusión) o, PS/agua (mayor área superficial para el intercambio), el valor de t_e disminuye. En lo que respecta a los hinchamientos a equilibrio estimados, es posible apreciar en la Figura 3 que, dentro del intervalo experimental utilizado (0.4 a 1.4 μm), dichos valores no son importantemente modificados por el tamaño inicial de las partículas; las partículas del látex L04 logran hinchamientos a equilibrio entre 1 y 5% mayores que los de los látex equivalentes L14. Adicionalmente, puede ser observado que, al aumentar el contenido en sólidos del látex (2, 4, 7 o, 10%), aumenta ligeramente (entre 1 y 5%) la concentración de monómero en las partículas a condiciones de equilibrio, correspondiente a un valor dado de la relación MMA/PS; en los látex más diluidos, hay mas monómero disuelto en la fase acuosa y, por lo tanto, si la relación MMA/PS es mantenida constante, la concentración efectiva de monómero en las partículas disminuye. La baja dependencia del nivel de hinchamiento con el diámetro de partícula y con el contenido en sólidos, permite que, a partir de la información proporcionada en la Figura 3, pueda ser estimado rudamente el nivel de hinchamiento con MMA de una buena cantidad de látex de PS. En lo que respecta al comportamiento hinchante de los látex con acrilato de butilo, es posible afirmar que, en términos generales, la cinética de hinchamiento es similar. Sin embargo, fueron determinados valores de hinchamiento a equilibrio ligeramente superiores a los que se lograron con el MMA en condiciones equivalentes (entre 1 y 5 % mayores). Finalmente, en el caso del estireno, como consecuencia de su baja solubilidad en agua (0.032%; para el BA

es 0.2% y para el MMA es 1.5%), fue observada una velocidad de captación de monómero notablemente mayor, de forma que, en prácticamente todos los casos, las diferencias entre el hinchamiento logrado en 0.5 h y aquél logrado después de 96 h fueron despreciables. En lo que a los valores de hinchamiento en equilibrio se refiere, el estireno mostró que su capacidad para incorporarse en las partículas es mayor, lográndose hinchamientos comparativamente superiores a los obtenidos con los otros dos monómeros (entre 1.5 y 4 % mayores que los del BA y entre 1 y 6 % mayores que los del MMA).

Conclusiones

Como consecuencia de los resultados de este trabajo es posible afirmar que:

- a) La cinética de hinchamiento suele ser lenta (valores de t_c hasta de 48 h), en los sistemas con bajos contenidos de monómero ($MMA/PS \leq 0.6$) y/o áreas superficiales de intercambio limitadas ($\leq 0.15 \text{ m}^2/\text{g}$), siendo en tales casos el valor de t_c fuertemente dependiente de la relaciones PS/agua y, monómero/PS.
- b) Las partículas del látex L04 hinchan un poco más que las partículas del látex L14, mostrando que la dependencia del grado de hinchamiento con el valor de d_p es muy débil.
- c) El grado de hinchamiento aumenta conforme aumenta la cantidad relativa de monómero añadida al sistema (relación monómero/PS), ocurriendo un “nivelamiento” de la gráfica a altas concentraciones de monómero; el hinchamiento máximo se alcanza cuando se satura la fase acuosa.
- d) Comparativamente hablando, el estireno hincha las partículas de PS más que el acrilato de butilo, y éste lo hace más que el metacrilato de metilo.

Así, en términos generales, es posible afirmar que, con la información proporcionada en este trabajo, es posible estimar, al menos rudamente, el comportamiento del hinchamiento en numerosos látex de poliestireno de interés industrial y/o científico.

Agradecimientos

A la Univ. de Guad. PRO-SNI2009 (LJGO) y al Conacyt, beca 214584 (EJLN)

Referencias

1. M.S. El Aasser; P.A. Lovell. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley and Sons, New York, 1997.
2. A. Rudin. *The Elements of Polymer Science and Engineering. An Introductory Text for Engineers and Chemists*, Academic Press, New York, 1982.
3. L.J. González-Ortiz; J.M. Asua. *Macromolecules*, 1996, 29, 4520-4527.
4. C.F. Jasso-Gastinel; L.C. López-Ureta; L.J. González-Ortiz; I. Reyes-González; F.A. López-Dellamary; O. Manero Brito. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 103(6), 3964-3971.
5. R.C. Jordan; M.L. McConnell. *ACS Symposium Series*, 1980, 138 (6), 107-129.
6. O. Elizalde; G. Arzamendi; J.R. Leiza; J.M. Asua. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43(23), 7401-7409.
7. O. Karlsson; B. Wesslén. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 70, 2041-2051.

8. S. Hiller; W. Arlt; L. Mokrushina. *Macromolecules*, 2003, 36, 6607-6612.
9. C.M. Tseng; M.S. El-Aasser; J.W. Vanderhoff. *ACS Symp. Ser.*, 1982, 197-207.
10. L.F.J. Noel; I.A. Maxwell; A.L. German. *Macromolecules*, 1993, 26(11), 2911- 2918.
11. R. Popli; M.H. Luccas; S.L. Tsaur. *Langmuir*, 1991, 7(1), 69-72.
12. F. Horkay; D.H. Craig. *Polym. Bull.*, 1998, 41, 231-237.
13. E.A. Van der Zeeuw; L.M.C. Sagis; G.J.M. Koper. *Macromolecules*, 1996, 29, 801-803.
14. M. Antonietti; H. Kaspar; K. Tauer. *Langmuir*, 1996, 12, 6211-6217.
15. K. Otake; S.E. Webber; P. Munk; K.P. Johnston. *Langmuir*, 1997, 13(11), 3047-3051.
16. Z.Q. Zhang; Y.Z. Bao; Z.M. Huang. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, 111(4), 1659-1669.
17. M. Okubo; T. Fujiwara; A. Yamaguchi. *Coll. Polym. Sci.*, 1998, 276(2), 186-189.
18. X.S. Pang; G.X. Cheng; S.L. Lu. *React. & Funct. Polym.*, 2005, 62(1), 69-75.
19. P. Bataille; N. Sharifisanjani; H. Rahmani. *J. Macro. Sci.-Pure and Appl.Chem*, 1994, A31(6), 761-774.

Tabla 1. Recetas para la síntesis de los látex de poliestireno

Ingredientes	Masa añadida, g	
	L04	L14
Agua bidestilada	2000	2250
Estireno	500	250
Tween20	10	0
Persulfato de potasio	10	10

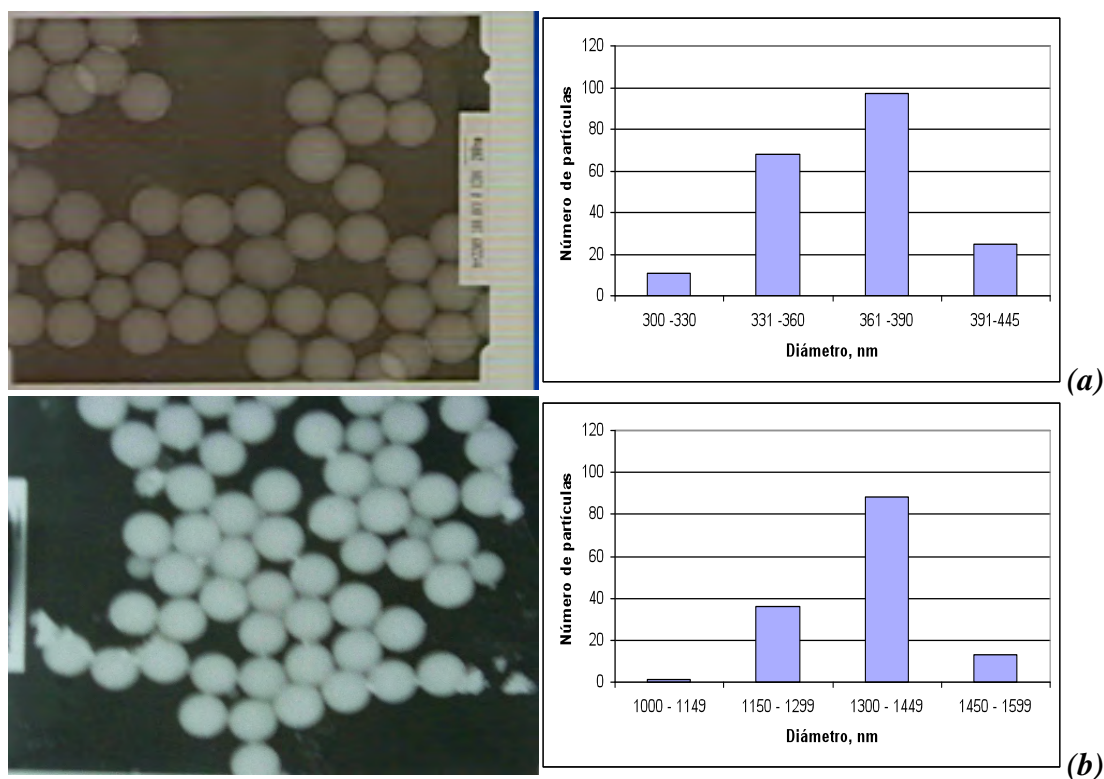


Figura 1. Micrografías de TEM y PSDs para los látex sintetizados: (a) L04 y, (b) L14

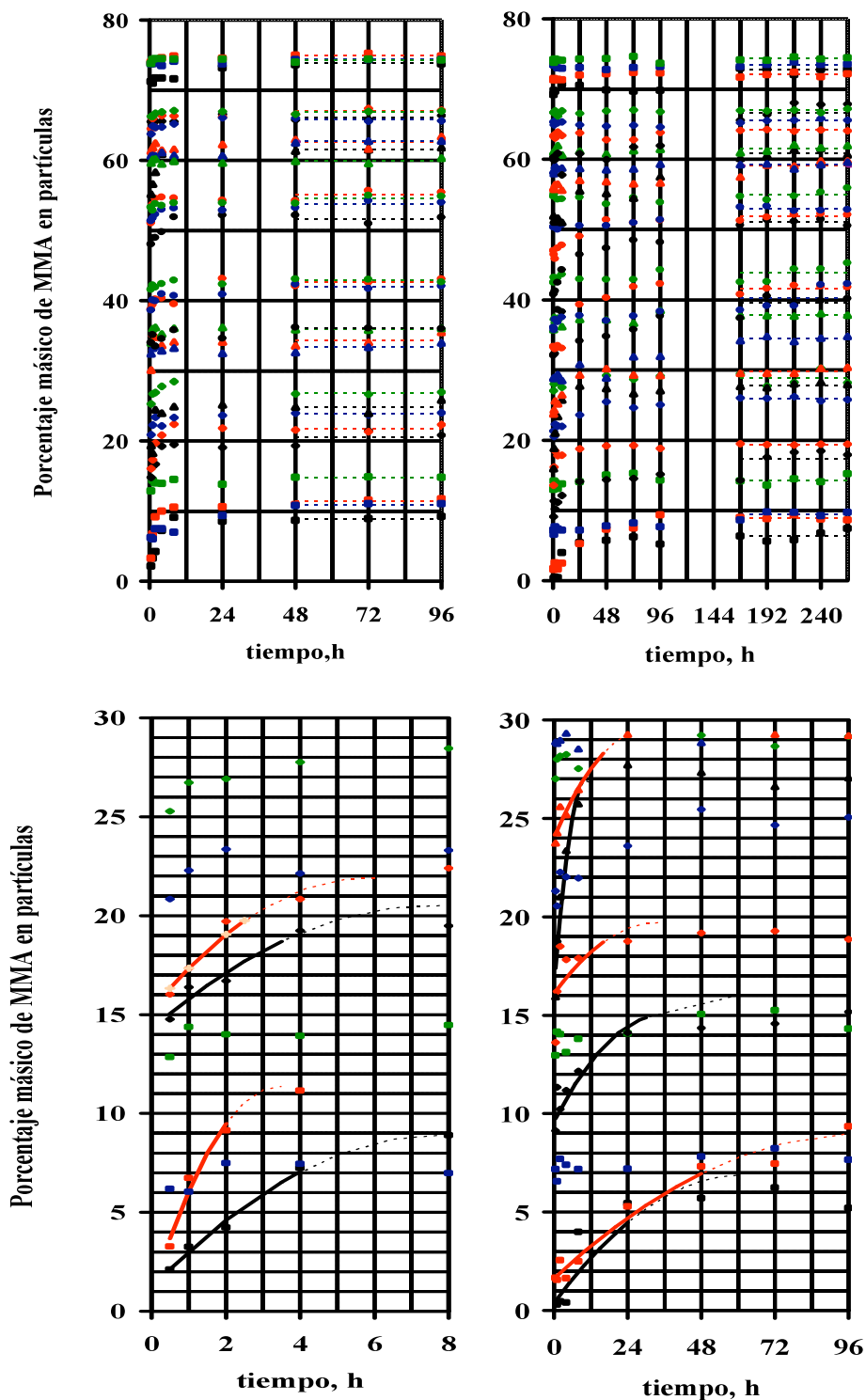


Figura 2. Evolución del hinchamiento con MMA de los látex siembra (L04-figuras a la izquierda- o, L14 – figuras a la derecha-). Relación MMA/PS: 0.2 (■), 0.4 (◇), 0.6 (▲), 0.8 (○), 1.2 (●), 1.6 (△), 2.0 (◆) o, 3.0 (□). Áreas superficiales de las partículas (0.07, 0.15, 0.23, 0.33 -L14-, 0.28, 0.55, 0.90 o, 1.24 -L04- m²/g). Las líneas punteadas representan el grado de hinchamiento estimado a equilibrio (figuras superiores a tiempos largos) o, las líneas de tendencia a tiempos cortos dentro de la zona de equilibrio (gráficos inferiores). Las líneas continuas representan la tendencia del hinchamiento a tiempos cortos.

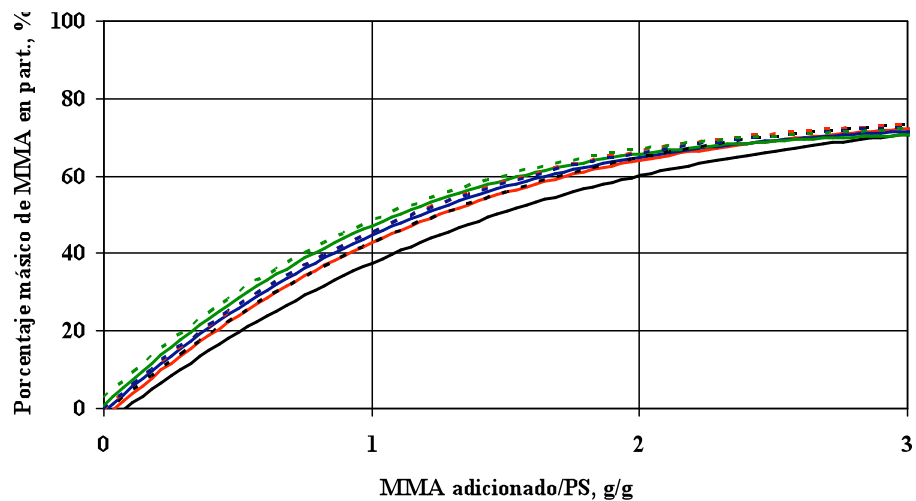


Figura 3. Porcentaje másico de MMA a condiciones de equilibrio, en las partículas de los látex L14 (—) o, L04 (---), diluidos para tener los porcentajes en sólidos indicados a continuación: 2%, 4%, 7% y, 10%.

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE LA POLI(VINIL PIRROLIDONA) UTILIZANDO TGA ACOPLADO A FTIR

W. Herrera-Kao¹, M.I. Loría-Bastarrachea¹, J.V. Cauich-Rodríguez¹, H. Vázquez-Torres², J.M. Cervantes-Uc¹

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Unidad de Materiales. Calle 43 No. 130, Col. Chuburná de Hidalgo. C.P. 97200. Mérida, Yucatán, México- manceruc@cicy.mx. ² Universidad Autónoma Metropolitana- Unidad Iztapalapa. Av. San Rafael Atlixco, Depto. De Física. Área de Polímeros, San Rafael Atlixco, No. 186. México, D.F.

Resumen – La poli(N-vinil 2-pirrolidona), PVP, es un polímero que, además de disolverse tanto en disolventes orgánicos como en agua, forma complejos estables con polímeros y surfactantes en ambos medios. Debido a esto, tanto la PVP como sus copolímeros son ampliamente utilizados en la industria farmacéutica, en medicina, en la industria textil, entre otros. A pesar de su importancia, existen pocos trabajos sobre la degradación térmica de la PVP, y los pocos existentes reportan diferentes mecanismos que incluso son diametralmente opuestos. En este sentido se puede mencionar que hay autores que señalan que la descomposición térmica de este polímero produce principalmente pirrolidona, otros indican que es posible que se produzca la vinil pirrolidona y el último de ellos señala que la degradación de la PVP produce ésteres y amoníaco. En este trabajo se estudió el comportamiento de descomposición térmica de la PVP mediante el análisis de los compuestos emanados utilizando TGA/FTIR, así como la caracterización de los productos remanentes de la descomposición por FTIR, DSC, entre otros. Los resultados sugieren que el principal producto formado durante la descomposición térmica de la PVP es la vinil pirrolidona..

Introducción

En los años recientes el estudio de la poli(N-vinil pirrolidona), PVP, ha cobrado mucho interés porque este polímero ha sido utilizado en una infinidad de campos y aplicaciones [1]. La PVP es un polímero vinílico sintético con una combinación única de propiedades, tales como buena solubilidad en agua y en un amplio intervalo de disolventes, buena capacidad para interactuar con una amplia variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos, buena biocompatibilidad, no es tóxica para los tejidos vivos, entre otras [2]. Así, la PVP ha sido ampliamente utilizada en el campo biomédico, la industria de los cosméticos y alimentos, como estabilizador en polimerizaciones en suspensión, como matriz polimérica en polimerizaciones por templete, en sistemas de liberación de fármacos, medicina, industria textil, etc. [2-3].

A pesar de su importancia, existen pocos trabajos sobre la degradación térmica de la PVP [4], y los pocos existentes reportan diferentes mecanismos de descomposición que difieren radicalmente entre sí. En este sentido se puede mencionar que hay autores que señalan que la descomposición térmica de este polímero produce principalmente pirrolidona [5], otros indican que es posible que se produzca la vinil pirrolidona [4] y el último de ellos señala que la degradación de la PVP produce ésteres y amoníaco [3].

El objetivo de este trabajo fue estudiar la descomposición térmica de la PVP utilizando Termogravimetría acoplada con Espectrofotometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (TGA-FTIR), la cual es un poderosa técnica que permite, junto con otras herramientas analíticas, sugerir mecanismos de degradación para polímeros. Como técnicas complementarias para este estudio se emplearon calorimetría diferencial de barrido (DSC), así como TGA y FTIR convencionales.

Sección Experimental

En este trabajo se utilizó PVP de marca Aldrich, con un peso molecular (Mw) de 360,000 g/mol.

El estudio de degradación térmica fue realizado utilizando Termogravimetría acoplada con Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (TGA-FTIR). El sistema consistió de un TGA Pyris 1 (Perkin Elmer) y un spectrum GX FTIR System (Perkin Elmer). Las mediciones fueron realizadas en un intervalo de temperatura de 50 a 600 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 60 ml/min. La masa de las muestras empleada fue de 15 a 20 mg y tanto la línea de conducción de gases, como la celda para gases del espectrofotómetro de infrarrojo estuvieron a una temperatura de 250 °C. Los espectros fueron obtenidos como un promedio de 8 barridos en el intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} y una resolución de 4 cm^{-1} . Se colectaron 38 espectros por muestra durante los 55 minutos de la prueba.

Debido a que los estudios de TGA-FTIR sólo proporcionan información referente a los gases emanados durante la descomposición del polímero, también se analizaron muestras parcialmente degradadas por TGA (hasta 450°C), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y FTIR convencionales. Como referencia se caracterizó la PVP sin tratamiento alguno, es decir tal y como se recibió del fabricante.

El análisis por el FTIR convencional fue realizado utilizando un Nicolet, Protége 460, acoplado a un Microscopio con el accesorio de ATR, en un intervalo de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1} , 50 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} . El análisis por DSC fue realizado en un intervalo de temperaturas de 45 a 200°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno; las muestras fueron colocadas en charolas de aluminio y la T_g fue obtenida en el punto medio de la transición de la segunda corrida.

Resultados y Discusión

En la figura 1 se presentan los termogramas de TGA y de DTGA de la PVP. Como se puede notar, en ambas gráficas se presentan tres curvas: una sin tratamiento alguno, es decir tal y como se recibió del proveedor y que de ahora en adelante nos referiremos como “polvo”; una muestra en forma de película obtenida a través del proceso de evaporación del disolvente (cloroformo), denominada como “película” y; una muestra de la película anterior pero secada nuevamente a 100°C a la que nos referiremos como “película seca”. Como se puede apreciar, aunque las muestras en forma de películas presentan transiciones (pérdidas de masa) a menores temperaturas, la temperatura de descomposición principal, permanece sin cambio; es decir, todas las muestras se degradan cerca de 480°C. Las pérdidas de masa

a 193°C en el caso de la “película” y de 291°C para la “película seca”, son debidas a la presencia de agua.

Aunque la mayoría de los reportes sobre la degradación térmica de la PVP muestran un comportamiento como el obtenido para el “polvo” [1,5-7]; también existen reportes de pérdidas de masa a menor temperatura, durante la degradación de la PVP, como las reportada por Bianco *et al.* [3] y Rao *et al.* [8] quienes obtuvieron pérdidas de masa a 320 y 280°C, respectivamente.

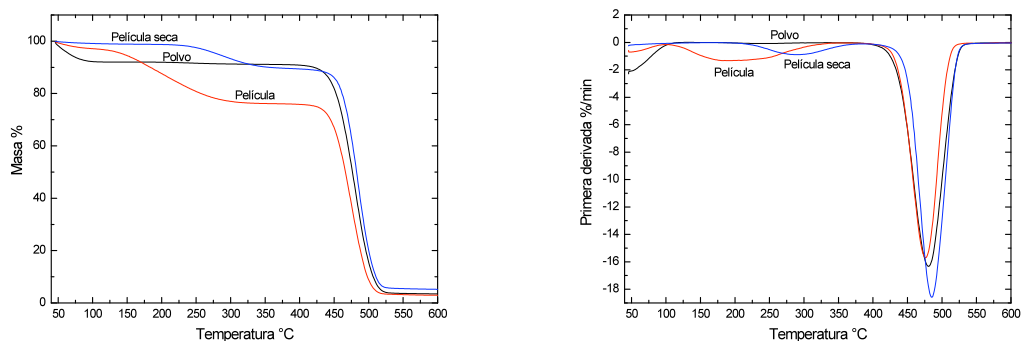


Figura 1. TGA (a) y DTGA (b) de muestras de PVP

La Figura 2 muestra los termogramas obtenidos por DSC para las tres muestras de PVP; la muestra en polvo presenta una T_g de 178°C, mientras que las de las películas reportan valores de 140 y 152°C. Es un hecho conocido que la presencia de agua en los polímeros tiende a plastificar la muestra polimérica disminuyendo la T_g del polímero, por lo que este hecho explicaría el cambio de la T_g en las muestras de PVP.

Conviene señalar que en la literatura existen una infinidad de valores reportados para la T_g de la PVP; por ejemplo, Tajber *et al.* [9] reporta un valor de 129°C, Kumar *et al.* [1] de 148°C; Kim *et al.* [10] de 150°C, Kuo *et al.* [11] de 173 °C y Lau *et al.* [6] de 184°C. Si bien es cierto que la diferencia en los valores pueden deberse a variaciones en el peso molecular de las muestras de PVP reportadas, el amplio espectro de valores hace suponer que en algunos casos las muestras estaban plastificadas con agua ya que reportan pesos moleculares semejantes al utilizado en este trabajo.

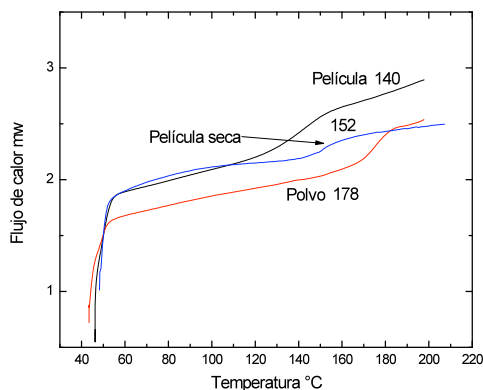


Figura 2. DSC de las muestras de PVP

La Figura 3 muestra el gráfico tridimensional de los espectros de los gases liberados, el gráfico Gram-Smith obtenido, así como un espectro representativo de la única emanación de gases ocurrida durante la descomposición térmica de la PVP. Como se puede apreciar, la única emanación de gases (ver Figura 3b) ocurre a la misma temperatura en la que se presenta el máximo de la pérdida de masa. Los espectros obtenidos durante esta emisión presentan una banda intensa a 1750 cm^{-1} , la cual podría ser asignada a las lactamas; bandas a 2981 y 2889 cm^{-1} , debidas al estiramiento de los grupos C-H de metilenos; una banda a 1634 cm^{-1} que puede estar relacionada al estiramiento C=C. La presencia de dobles enlaces en los productos liberados durante la descomposición de la PVP es confirmada por la aparición de una pequeña banda a 3114 cm^{-1} (ver figura 3c), la cual es típica para el estiramiento C-H de dobles enlaces. El espectro también mostró señales a 1422 , 1382 y 1264 cm^{-1} ; las dos primeras bandas están relacionadas con la flexión del enlace C-H, lo cual confirma la presencia de metilenos y la última banda está asociada al estiramiento C-N del fragmento de la pirrolidona. Finalmente el espectro también presentó pequeñas bandas a 3474 y 845 cm^{-1} ; la primera banda puede ser asociada al estiramiento N-H y la última a la flexión del grupo =C-H.

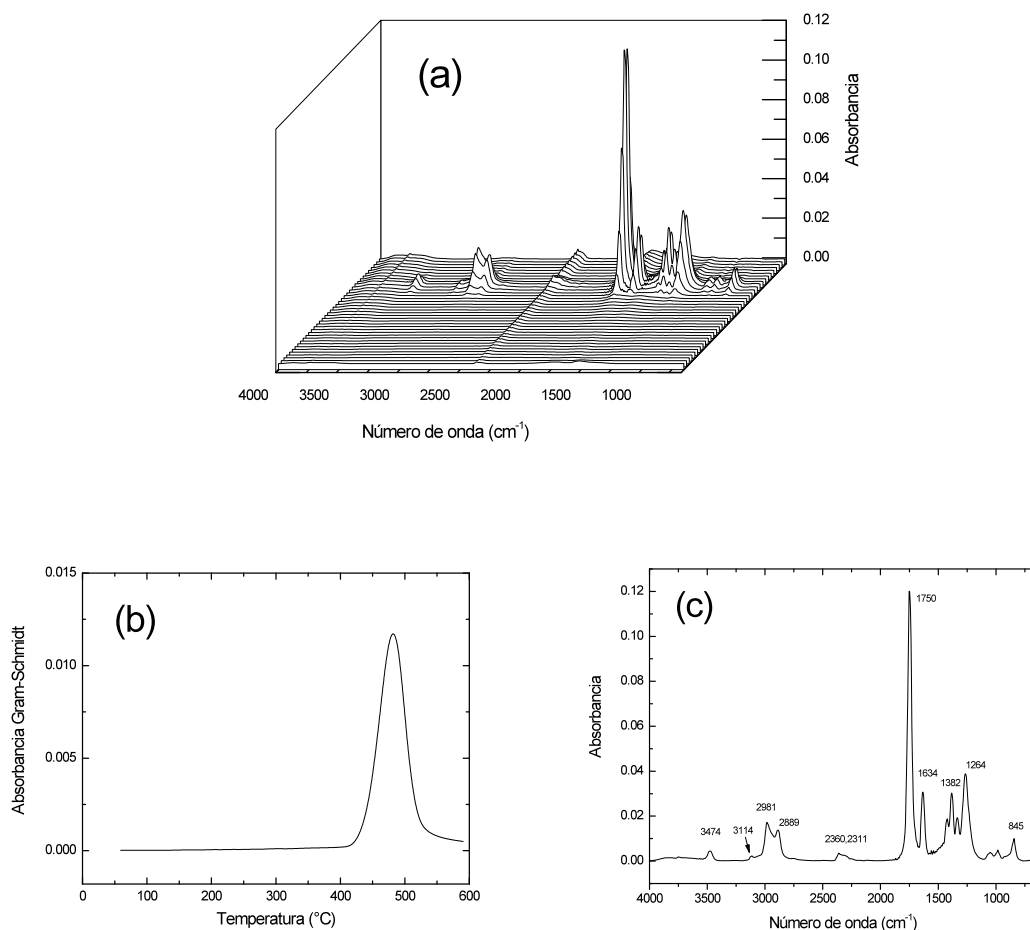


Figura 3. Gráfico de 3D de los espectros (a), Gráfico Gram-Smith (b) y espectro representativo de los gases emanados (c) durante la descomposición térmica de la PVP

Todas las bandas antes mencionadas sugieren que el espectro de los gases emanados durante la descomposición térmica de la PVP puede corresponder a la vinil pirrolidona. Por ejemplo, el espectro de la vinil pirrolidona [12] en estado puro (líquido) posee bandas a 1710 y 1630 cm^{-1} , los cuales están cercanas a las bandas obtenidas en los gases liberados a 1750 y 1634 cm^{-1} ; los desplazamientos (diferencias) en los valores de los número de onda pueden deberse a las interacciones existentes en las muestras debido al estado físico de ambas. El espectro de la vinil pirrolidona también presentó bandas a 3560 , 3100 , 2980 , 2890 , 1420 , 1380 y 850 cm^{-1} . Todas estas señales las presentan el espectro de los gases liberados. La banda a 3560 cm^{-1} fue atribuida por Peniche *et al.* [5] al estiramiento del grupo N-H de la pirrolidona y, basándose en este hecho sugirió que el principal producto de la degradación era este compuesto; sin embargo, como se mencionó anteriormente, la vinil pirrolidona también presenta esta banda relacionada al estiramiento N-H, no siendo exclusiva de la pirrolidona. La aparición de esta banda en la vinil pirrolidona puede ser explicada por la interacción de un hidrógeno de la cadena principal con el nitrógeno de la pirrolidona. Otro hecho que soporta la hipótesis de que el producto obtenido es la vinil pirrolidona es el hecho de que el espectro posee bandas relacionadas con dobles enlaces. En este sentido, aunque Peniche *et al.* [5] obtuvieron también esta banda en su investigación, ellos la atribuyeron al estiramiento del grupo N-H de la pirrolidona, siendo esto incorrecto; además el espectro de la pirrolidona pura, reportada en la literatura [12], no presenta este pico mientras que el de la vinil pirrolidona sí lo tiene. Finalmente, la pequeña banda presente en 850 cm^{-1} en la vinil pirrolidona también está presente en los gases emanados durante la descomposición térmica de la PVP, mientras que la pirrolidona no lo presenta ya que éste está relacionado con la flexión del grupo $=\text{C}-\text{H}$.

La hipótesis sugerida por Bianco *et al.* [3] quienes señalan que los principales productos de la descomposición de la PVP son ésteres y amoníaco, están más lejos de ser correlacionado con las bandas obtenidas en los espectros.

Además de todo lo anterior, el análisis por FTIR de las muestras de PVP sin tratamiento térmico y aquella tratada a 450°C mostraron espectros prácticamente idénticos (ver Figura 4), lo cual podría ser un indicativo de que el mecanismo que predomina en la descomposición térmica de la PVP es la depolimerización, lo cual daría en los productos gaseoso emanados, espectros del monómero de este polímero.

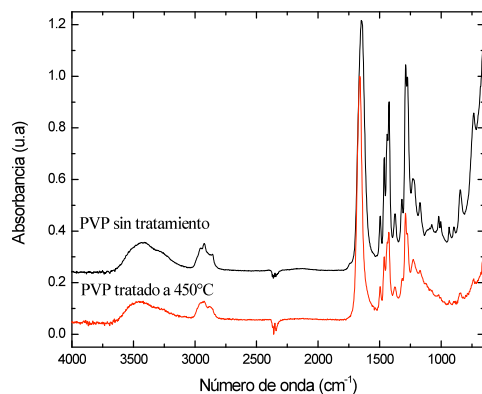


Figura 4. FTIR de las muestras de PVP sin tratamiento y tratada a 450°C .

Conclusiones

Se estudió el comportamiento de descomposición térmica de la PVP mediante el análisis de los compuestos emanados utilizando TGA/FTIR, así como la caracterización de los productos remanentes de la descomposición por FTIR y DSC. Los resultados sugieren que el principal producto formado durante la descomposición térmica de la PVP es la vinil pirrolidona. Los espectros de la PVP sin tratamiento térmico y aquella tratada a 450°C son muy similares; lo anterior permite sugerir que la depolimerización es el mecanismo que predomina durante la descomposición térmica de la PVP.

Aunque la presencia de agua en el polímero no afecta el mecanismo de descomposición del polímero, conviene tener en cuenta que puede producir señales adicionales en los gráficos de TGA y disminuir la T_g del polímero.

Referencias

1. Kumar S.V.; Musturappa T.E.; Prasannakumar S.; Mahadevan K.M.; Sherigara B.S. N-Vinylpyrrolidone and ethoxyethyl methacrylate copolymer: Synthesis, characterization and Reactivity ratios. *J Marcomol Sci Part A: Pure and Appl Chem* 44 (2007) 1161.
2. Wang W.; Zhang Y.; Zhu M.; Chen Y. Effect of graft modification with poly(n-vinyl pyrrolidone) on thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *J Appl Polym Sci* 109 (2008) 1699.
3. Bianco G.; Soldi M.S.; Pinheiro E.A.; Pires A.T.N.; Gehlen M.H.; Soldi V. *Polym Degrad Stab* 80 (2003) 567.
4. Bogatyrev M.V.; Borisenko N.V.; Pokrovskii V.A. Thermal degradation of polyvinyl pyrrolidone on the surface of pyrogenic silica *Russian J Appl Chem* 74 (2001) 839.
5. Peniche C.; Zaldívar D.; Pazos M.; Paz S.; Bulay A.; San Román J. Study of the thermal degradation of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) by Thermogravimetry-FTIR. *J Appl Polym Sci* 50 (1993) 485.
6. Lau C.; Mi Y. A study of blending and complexation of poly(acrylic acid)/poly(vinyl pyrrolidone) *Polymer* 43 (2002) 823.
7. Silva M.F.; da Silva C.A.; Fogo, F.C.; Pineda E.A.G. Hechenleitner A.A.W. Thermal and FTIR study of polyvinylpyrrolidone/lignin blends. *J Therm Anal Cal* 79 (2005) 367.
8. Rao V.; Latha P.; Ashokan P.V.; Shridhar M.H. Thermal degradation of poly(N-vinylpyrrolidone)-Poly(vinyl alcohol) blends. *Polym J* 31 (1999) 887.
9. Tajber L.; Corrigan O.I.; Healy A.M. Physicochemical evaluation of PVP-thiazide diuretic interactions in co-spray-dried composites-analysis of glass transition composition relationships. *Eur J Pharm Sci* 24 (2005) 553.
10. Kim S.J.; Park S.J.; Kim I.Y.; Lee Y.H.; Kim S.I. Thermal characteristics of poly(vinyl alcohol) and poly(vinylpyrrolidone) IPNs. *J Appl Polym Sci* 86 (2002) 1844.
11. Kuo S.W.; Huang C.F.; Wu C.H. Chang F.C. Thermal and spectroscopic properties of zinc perchlorate/poly(vinylpyrrolidone) blends and a comparison with related hydrogen bonding systems. *Polymer* 45 (2004) 6613-6621.
12. <http://www.sigmaldrich.com/spectra/ftir>.

BALÍSTICA EN MATERIALES COMPUESTOS DE ARAMIDA/PP CON DIFERENTES MÉTODOS DE PROCESAMIENTO.

**J. Gonzalo Carrillo Baeza¹, Ricardo A. Gamboa Castellanos²,
P. Iván González Chi¹, César Martín Barrera¹**

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. C. 43, No. 130, Chuburná de Hgo. C.P. 97200, Mérida, Yucatán, México - jgcb@cicy.mx, ivan@cicy.mx, cemartin@cicy.mx; ²Instituto Tecnológico de Motul – ricardo@hotmail.com

Resumen – El presente trabajo estudia la respuesta de impactos a alta velocidad de dos tipos de fibras de aramida analizando los efectos que involucra el cambio de arquitectura en el textil de refuerzo y método de elaboración. Dos de los materiales compuestos evaluados aquí son elaborados con la técnica de prensa caliente, mientras que un tercer arreglo requiere un paso previo de impregnación por el método de polvos. Aquí se evalúan cuatro arreglos de fibras de aramida (petatillo y continua), con y sin polipropileno, los cuales son caracterizados a tensión y evaluados a alto impacto utilizando un cañón de alta velocidad, donde se reproducen velocidades equivalentes a aquellas alcanzadas por un arma de fuego. La incorporación de una matriz termoplástica a una fibra de aramida, resultó en el incremento de la absorción de energía en el material antes de alcanzar su límite balístico, pudiendo reducir la cantidad de fibra hasta un 60%.

Introducción

Un blindaje es un material interpuesto de metal, cerámica, fibras, vidrio u otros materiales tenaces, utilizados para impedir la penetración por impactos balísticos de cuando menos el calibre crítico, el cual es .22 LR [1]. Muchos son los tipos y aplicaciones de blindajes conocidos hasta ahora, entre los que se pueden mencionar los blindajes con capas metálicas y concretos, los blindajes de vidrio laminado con policarbonato, entre otros. Pero los que han tenido una gran aceptación tanto en el área de la protección personal, como en muchas aplicaciones donde el peso es crítico, han sido las fibras poliméricas [2].

La principal ventaja de las fibras poliméricas es su baja densidad y su alta resistencia mecánica, donde su principal aplicación es en la protección personal. Materiales como aramida (Kevlar[®] o Twaron[®]), fibra de vidrio (clase S y clase R), polietileno de ultra alta densidad (Dyneema[®] y Spectra[®]), y recientemente productos basados en PBO (Zylon[®]) están siendo introducidos al mercado ampliamente [2].

Los materiales compuestos tienen dos grandes ventajas con respecto a otros materiales: su resistencia al esfuerzo y su rigidez son varias veces mayores que algunos aceros, especialmente cuando se compara considerando el peso. Por ejemplo, se pueden construir materiales compuestos que tengan tres veces más resistencia y rigidez, siendo estos hasta un 70% más ligeros que otros materiales avanzados como el aluminio [3].

Utilizando el concepto de los materiales compuestos, las fibras de ingeniería como las aramiditas están encontrando un nicho importante de mejoras en el área de impactos a baja y alta velocidad.

Uno de los problemas al que se enfoca este trabajo es la rápida degradación de las fibras de aramida al estar en contacto con medios agresivos como el sudor de un portador de chaleco blindado. Si ésta no está debidamente protegida, sufrirá daños que le afectarán en su resistencia mecánica. Si la fibra está en contacto con la humedad, ésta actúa como

lubricante, reduciendo considerablemente su resistencia al impacto. Otro problema es que en un chaleco antibalas, la cantidad de capas de aramida que se necesitan, van de 20 a 50 [4], lo cual hace este tipo de blindajes muy voluminoso a pesar de ser bastante ligero. Por otro lado la aramida al ser expuesta a la luz solar sufre fotodegradación, experimentando una decoloración y reducción en sus propiedades mecánicas [5]. Una solución a este problema es recubrir la fibra con una capa que evite el contacto con la luz.

La solución propuesta fue embeber la fibra en una matriz termoplástica la cual protegería a la fibra, aunque el perjuicio de usar una matriz termoplástica en estos arreglos, es que su flexibilidad se reduce parcialmente.

Una de las ventajas obtenidas al crear este material compuesto, fue la reducción a un 60% de fibra necesaria para detener un impacto que normalmente un arreglo de 100% fibra detendría. Otra de las ventajas de embeber arreglos de tejidos con una matriz, hace sistemas más compactos y capaces de conservar el perfil de moldeo deseado, proteger las fibras de de los rayos ultravioleta, y evitar el contacto con líquidos y vapor indeseados.

Sección Experimental

Cuatro arreglos son evaluados en este trabajo utilizando dos tipos de fibra, Kevlar[®] 129 y Kevlar[®] 49. El primero es evaluado con y sin matriz polimérica, mientras que el arreglo de Kevlar[®] 49 tiene dos métodos de procesamiento, por laminado tradicional y otro con un proceso previo usando un método de impregnación por polvos. Para ello, un equipo de impregnación diseñado y construido en el CICY fue utilizado. El método de impregnación consiste en abrir los manojos de fibra continua que pasa por un sistema de rodillos para controlar la tensión, flujo y esponjado de la fibra. Posteriormente, ésta se hace pasar por una cámara de impregnación donde una nube de polímero flotante impregna la fibra con ayuda de una carga electrostática, pasando inmediatamente al horno, donde se fijan las partículas de polímero alcanzando la temperatura de fusión del termoplástico, donde finalmente la fibra es embobinada para su manejo y uso.

El laminado de los arreglos se realizó en una prensa automática Carver con enfriamiento por agua. Los laminados fueron calentados a la temperatura de fusión del polímero para poder reformar el sistema y consolidar los laminados de forma homogénea. Esta técnica de laminado fue usada para la elaboración de probetas para tensión y laminados para impacto.

Las pruebas de alto impacto fueron realizadas en un equipo diseñado y construido en el CICY, el cual funciona por diafragma de ruptura, pudiendo variar de esta forma la energía de impacto requerida. Un cronógrafo construido bajo pedido, fue adaptado a la línea el cual mide la velocidad del proyectil durante la prueba. El resto del equipo consta de un tanque de nitrógeno y válvulas de apertura y seguridad. El marco de sujeción es donde se aloja la muestra de prueba, fijándose con un mecanismo tipo prensa a tornillos. La representación del sistema se puede apreciar en la [Figura 1](#). Las pruebas de impacto fueron realizadas con municiones esféricas de acero con un diámetro de 6.7 mm. Para estas pruebas la energía de impacto (seleccionada con la fórmula $E = \frac{1}{2}mv^2$), fue de aproximadamente 93.8 Joules.

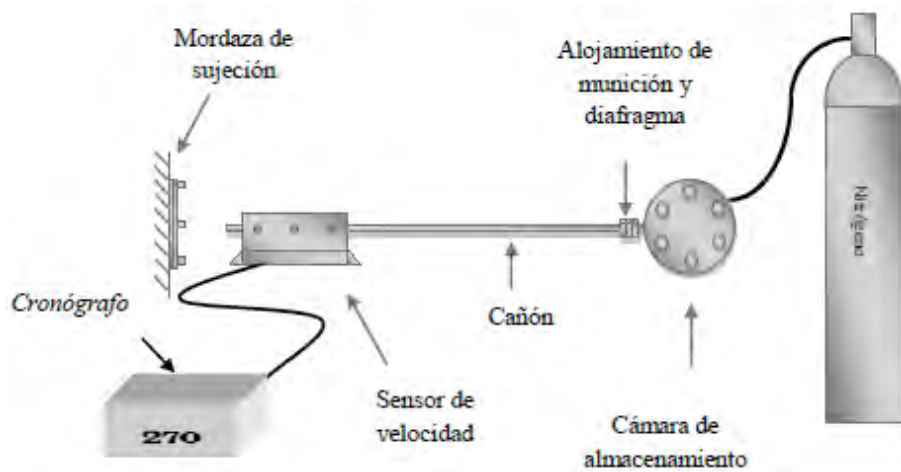


Figura 1. Representación del equipo de pruebas de alto impacto.

Resultados y Discusión

La elaboración de tres arreglos de aramida/PP fueron elaborados para evaluar la absorción de energía a impactos por proyectiles. Adicionalmente un arreglo de solo petatillo fue evaluado para ayudar a identificar cambios en sus propiedades mecánicas originales.

Curvas representativas de pruebas de microtensión a filamentos de aramida, Kevlar® 129 y Kevlar® 49 son mostrados en la Figura 2. Al comparar estos dos tipos de fibras se observan diferencias importantes, donde el módulo de Young de la fibra Kevlar® 49 mostró valores consistentes de 950 MPa, mientras que para la fibra de Kevlar® 129 se encontraron valores inferiores de rigidez (600 MPa). La tenacidad promedio de ambas fibras (área bajo la curva), resultaron ser muy similares, de alrededor de 6 GPa.

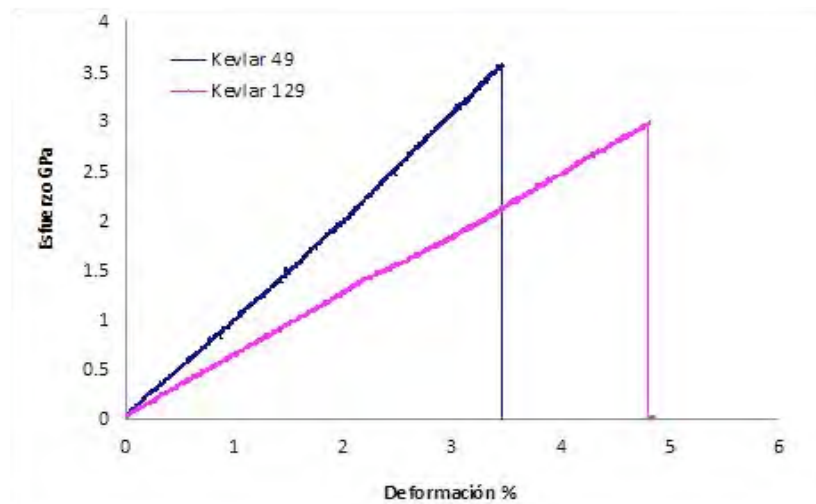


Figura 2. Resultado de microtensión de filamentos Kevlar® 129 y Kevlar® 49.

Gráficas representativas de las pruebas de tensión de los materiales compuestos de aramida/PP se muestran en la **Figura 3**. Al igual que la evaluación a microtensión, la diferencia entre los arreglos de compuestos que contienen las dos fibras evaluadas aquí, Kevlar® 129/PP y Kevlar® 49/PP muestran tendencias similares, donde es notoria la influencia de la matriz de PP, reduciendo su esfuerzo máximo y aumentando su deformación a la falla en todos los casos. En el Kevlar® 129 la deformación alcanzó valores promedio de 7.8%, consecuencia de su disposición (petatillo), el cual por su propia naturaleza entretejida toma más tiempo en alinearse y tensionarse.



Figura 3. Resultado de tensión de compuestos Kevlar® 129/PP y Kevlar® 49/PP.

Las pruebas realizadas de impacto fueron utilizando un equipo diseñado específicamente para este propósito, donde la energía de impacto escogida para todas las pruebas en este trabajo fueron de aproximadamente 94 Joules. La **Figura 4** muestra dos imágenes de un laminado impactado de Kevlar® 129 con 5 capas del textil. El impacto realizado por un proyectil esférico de acero, muestra una indentación puntual donde es posible apreciarse la cavidad de la esfera que se alojó durante la prueba en la cara anterior, apreciándose de igual forma en la cara posterior. Este arreglo consistiendo de solo fibra, mostró un comportamiento consistente durante sus cuatro pruebas, mientras que un arreglo similar a cuatro capas de aramida petatillo no logró contener el impacto, siendo perforado. Por ende, el límite balístico fue determinado a cinco capas para este arreglo de solo fibra (petatillo).

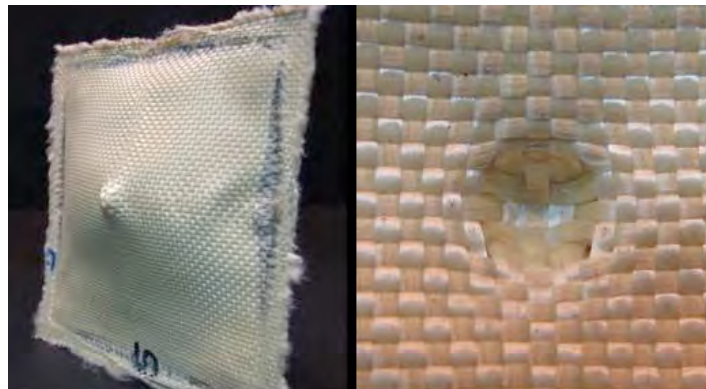


Figura 4. Cinco capas de textil Kevlar® 129 impactadas con una energía $E = 93.8$ Joules.

El arreglo Kevlar® 129/PP elaborado con capas termoplásticas intercaladamente ($V_{\text{fibra}} = 60\%$) mejoró la resistencia a ser perforado (ver [Figura 5](#)), teniendo su límite balístico a solamente dos capas del textil, y siendo perforado a una sola capa. Este incremento de resistencia a la perforación se puede explicar en términos de la compleja distribución de cargas (compresión, tensión y cortante) creada por la matriz de PP como medio de difusión de la energía. Es interesante resaltar como el impacto en este arreglo es menos pronunciado, suponiendo que la carga aplicada por el proyectil, es redirigida en todas direcciones a lo largo del entretejido y por medio de la matriz que se sacrifica absorbiendo energía.

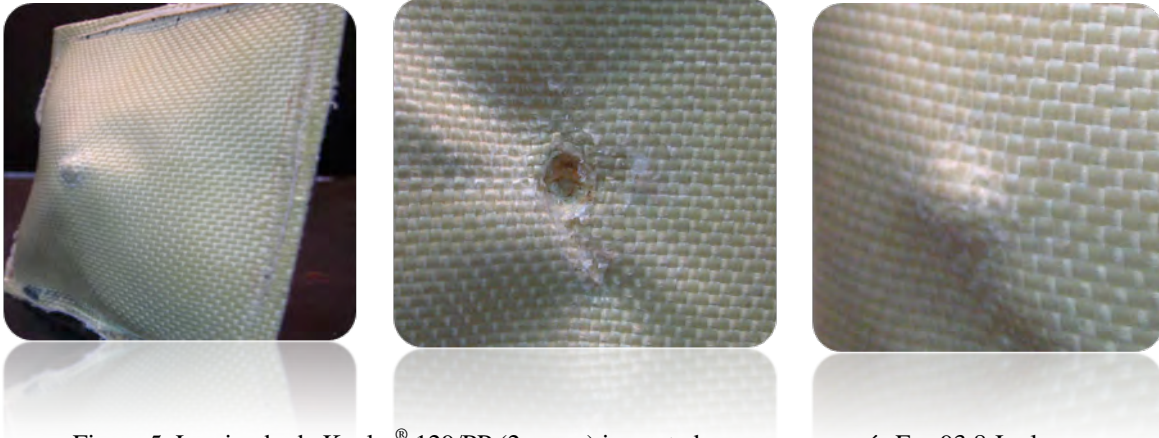


Figura 5. Laminado de Kevlar® 129/PP (2 capas) impactado con una energía $E = 93.8$ Joules.

Kevlar® 49/PP por el método de laminado, con 4 capas fue probado bajo las mismas condiciones de impacto. La [Figura 6](#) muestra el laminado impactado donde la perforación es evidente, mostrando desprendimiento de manojos enteros de fibra en la parte posterior de laminado. El límite balístico para este arreglo fue encontrado a 5 capas de textil dispuestas en un arreglo $0^\circ/90^\circ$ de capas intercaladas, asemejándose al arreglo de petatillo en cantidad de capas, orientación de las mismas y fracción volumen. Aunque siendo mayor en esfuerzo máximo a tensión y similar tenacidad, el arreglo Kevlar® 49/PP por el método de laminado resultó ser menos efectivo en comparación a su contraparte en petatillo con fibra Kevlar® 129.



Figura 6. Muestra de Kevlar® 49/PP laminado (4 capas) impactada con una energía de $E = 93.8$ Joules.

Aparentemente el hecho de no estar entretejido en forma de petatillo como el arreglo anterior, el sistema de Kevlar[®] 49/PP por el método de laminado resultó más débil, donde en el caso del petatillo, cada manojo entretejido es un sistema efectivo donde la distribución de cargas se hace de forma más eficiente.

El arreglo de Kevlar[®] 49/PP por el método de polvos resultó el menos eficiente a impactos, donde hasta el momento, donde se habían probado siete capas del textil interpuestas a 0°/90°, el material no fue capaz de detener un impacto con las mismas condiciones antes mencionadas ($E = 93.8$ Joules). Aquí la diferencia entre el arreglo anterior por el método de laminado (aparte por la impregnación previa) fue la forma en la que los manojos fueron dispuestos en el molde para su laminado, donde análisis más profundos resaltaron el alto grado de desalineamiento de los manojos en comparación a aquellos que fueron elaborados por el método de embobinado, con mejores resultados (ver [Figura 7](#)).



Figura 7. Muestra de Kevlar[®] 49/PP por polvos (7 capas) impactada con una energía de $E = 93.8$ Joules.

Conclusiones

El trabajo desarrollado permitió evaluar el comportamiento frente al impacto frontal de alta velocidad de un proyectil metálico en laminados de material compuesto pudiendo ser extrapolados fácilmente a niveles más reales de uso. El método desarrollado permitió determinar el límite balístico de los arreglos propuestos en relación a su energía de impacto, al igual que el comportamiento de falla del material al ser impactado.

La metodología propuesta en esta investigación, dio una solución a los problemas planteados inicialmente que buscaba la prolongación de vida útil del textil de aramida como protector de altos impactos usados en balística, para incrementar sus propiedades de absorción de energía con películas termoplásticas. Agregándole una matriz de PP se pudo proteger al tejido de aramida de sustancias que pudieran estar en contacto con ésta y afectar su resistencia mecánica, además se obtuvieron incrementos significativos en la resistencia al impacto de los laminados de aramida Kevlar[®] 129. Este incremento fue tal, que se requirió solo un 60% de aramida para detener un impacto de 93.8 Joules con un arreglo aramida/PP, en comparación al arreglo tradicional de solo fibra. Esto se justifica en el sentido de que la matriz ofrece un medio para la disipación de la energía más eficiente,

no permitiendo que las mechas individuales de fibra se abran fácilmente con el paso del proyectil.

Agradecimientos

El autor agradece a Ruy Pérez de la compañía DuPont por la donación de material Kevlar® 129 para el desarrollo de este trabajo.

Referencias

- 1.- NORMA Oficial Mexicana NOM-142-SCFI-2000, Niveles de protección de materiales para blindajes resistentes a impactos balísticos-Especificaciones de seguridad y métodos de prueba, 2000.
- 2.- M. J. N. Jacobs, J. L. J. Van Dingenen, *Journal of Materials Science*. 2001, 36, 3137.
- 3.- R. M. Jones, *Mechanics of Composite Materials*, Taylor and Francis, 1999.
- 4.- S. Young, E. D. Wetzel and N. J. Wagner, *Journal of Materials Science*. 2003, 38, 2825.
- 5.- D. Hull, *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge Solid State Science Series, 1987.

HACIA LA POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA VÍA RAFT DE N-VINIL CAPROLACTAMA

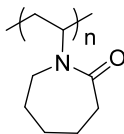
S. M. Ponce-Vargas¹, A. Licea-Claverie^{1*} y J. M. Cornejo-Bravo²

¹Centro de Graduados e Investigación del Instituto Tecnológico de Tijuana - sandraponce@ionpix.net; ²Centro de Graduados e Investigación del Instituto Tecnológico de Tijuana. Blvd. Industrial, s/n, C.P. 22500, Mesa de Otay, Tijuana Baja California - aliceac@tectijuana.mx; ³Universidad Autónoma de Baja California - jmcornejo@uabc.mx

La poli(*N*-vinil caprolactama) PNVCL es un polímero termosensible que en solución acuosa colapsa cuando la temperatura excede los 32 °C aproximadamente; sus propiedades la hacen valiosa en biomedicina y biotecnología. La técnica RAFT (Transferencia de Cadena Reversible de Adición-Fragmentación) es una técnica de polimerización radicalica controlada versátil y aplicable a una amplia gama de monómeros bajo un gran número de condiciones experimentales, de allí la importancia de su uso en la polimerización de la NVCL. En este trabajo se presentan resultados de intentos de polimerización RAFT de la NVCL utilizando diferentes CTA's tipo ditioéster y tritiocarbonato, encontrándose que el empleo de CTA's tipo ditioéster para polimerización RAFT de NVCL no es una estrategia adecuada ya que inhiben la polimerización, obteniéndose pesos moleculares muy bajos; sin embargo, utilizando como CTA un tritiocarbonato los resultados son más alentadores, obteniéndose bajo ciertas condiciones de reacción, distribuciones de peso molecular estrechas.

Introducción

La NVCL es un monómero que contiene una amida cíclica hidrofílica (caprolactama) unida a un grupo vinílico por nitrógeno. En una polimerización por adición, el grupo vinilo es el que se polimeriza y la caprolactama se convierte en un grupo pendiente. La presencia de un grupo lateral lactama hace que el polímero sea muy valioso para aplicaciones biomédicas¹.



Poli(*N*-vinilcaprolactama)

La PNVCL es un polímero termosensible que colapsa cuando la temperatura excede los 32 °C aproximadamente. Sus propiedades no están tan bien estudiadas y la importancia de su estudio radica en el hecho de que es un polímero sensible a la temperatura, soluble en agua y solventes orgánicos, biocompatible y posee una alta capacidad de absorción en las células² lo que la hace valiosa en biomedicina y biotecnología.

Se han reportado trabajos de polimerización de la NVCL por emulsión, radiación y precipitación; pero existe muy poca información reportada en cuanto a alguna técnica de polimerización viviente. La técnica RAFT (Transferencia de Cadena Reversible de

Adición-Fragmentación) es una técnica de polimerización radicalica controlada versátil y aplicable a una amplia gama de monómeros bajo un gran número de condiciones experimentales; sin embargo, existe muy poca información en cuanto a la polimerización RAFT de la NVCL reportada en la literatura, de allí la importancia de su uso en la polimerización de la NVCL. El único trabajo reportado en revistas con arbitraje se enfoca en la polimerización de NVCL vía RAFT utilizando xantatos y ditiocarbamatos como agentes de transferencia de cadena (CTA's), obteniendo distribuciones de peso molecular bajos con ambos CTA's, comparados con los obtenidos por polimerización radicalica convencional, sin embargo los resultados no fueron optimizados³. Por tal motivo, en este trabajo se presentan resultados de algunos intentos realizados utilizando diferentes agentes de transferencia de cadena (CTA's) obteniéndose mejores resultados con un CTA tipo tritiocarbonato.

Sección Experimental

Síntesis

La preparación de homopolímeros de NVCL se llevó a cabo en reacciones de polimerización a diferentes temperaturas (70 y 90 °C), diferentes solventes (*p*-dioxano y *N,N*-dimetilformamida) y a distintos tiempos. Se utilizaron como iniciadores el 4,4'-azobis(ácido 4-cianovalérico) (ACVA) y 4,4'-azobis(4-cianopentanol) (ACP) y se probaron cinco agentes de transferencia de cadena (CTA's) con diferente funcionalidad, los cuales se presentan en la Figura 1.

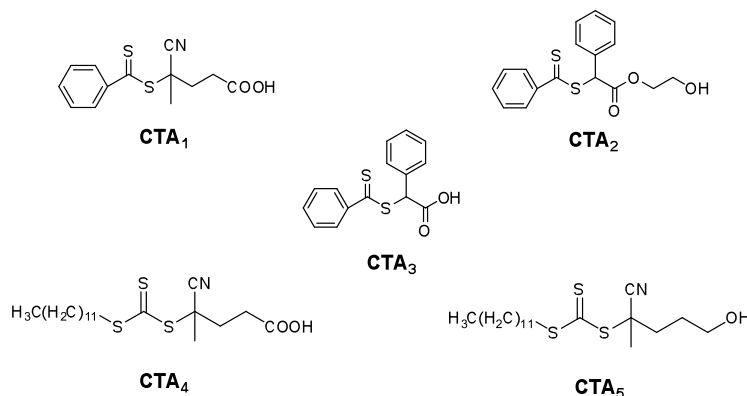


Figura 1. Agentes de Transferencia de Cadena utilizados en la síntesis de homopolímeros de NVCL.

Caracterización

Se utilizó la Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) para obtener el peso molecular y polidispersidad de los homopolímeros. Se utilizaron fases móviles de DMF y THF y dn/dc de 0.0701 mL/g y 0.093 mL/g, respectivamente.

Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos para los ditiobenzoatos (CTA₁₋₃).

Tabla 1. Polimerización RAFT de NVCL en solución en presencia de CTA₁, CTA₂ y CTA₃^a

Exp.	CTA	[M]	Tiempo (h)	M _n ^b (g/mol)	IPD ^b
1	CTA ₁	1.8	24	2,300	1.09
2		2.4		1,300	1.32
3	CTA ₂	1.8	24	1,600	1.12
4		2.4		2,200	1.26
5	CTA ₃	1.8	24	1,300	1.03
6			24	1,300	1.00
7		2.4	48	1,000	1.19

^a Polimerización en *p*-dioxano a 70 °C con [NVCL]₀/[CTA]₀/[I]₀=230/1/0.4

^b M_n e IPD se determinaron por GPC en THF.

De manera general, utilizando ditiobenzoatos el peso molecular obtenido fue muy bajo, a pesar de que se incrementó la concentración (casos 2, 4 y 7) y se prolongó el tiempo de reacción (caso 7). Por esta razón, se decidió probar CTA's de diferente familia, los tritio carbonatos. En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos para el CTA₄.

Tabla 2. Polimerización RAFT de NVCL en solución en presencia de CTA₄^a

Exp.	[NVCL] ₀ /[CTA] ₀ /[I] ₀	Rend (%)	M _n (calc) ^b (g/mol)	M _n ^c (g/mol)	IPD ^c
8	230/1/0.4	30.6	10,200	15,600	1.5
9	230/1/1	58.9	19,300	19,300	1.78
10	230/1/2	81.5	26,500	20,800	1.36

^a Polimerización en solución 2.4 M en *p*-dioxano a 90 °C en un tiempo de 24 h.

^b El peso molecular teórico se calculó con la fórmula M_n(calc)= 230 X 139.2 X rend. + M_w CTA.

^c M_n e IPD se determinaron por GPC en DMF.

De manera general se observa que a medida que se aumenta la concentración de iniciador el rendimiento también se incrementa; sin embargo el control sobre el IPD se pierde un poco. De estas reacciones el que presentó una mejor correlación entre rendimiento y peso molecular es el caso 10, por lo que se utilizaron estas condiciones para realizar un estudio cinético de la reacción. En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos del estudio cinético.

Se observa que la polidispersidad es más alta en las primeras horas de reacción y a medida que transcurre el tiempo ésta disminuye ligeramente. En cuanto al rendimiento y peso molecular no existe una relación directamente proporcional con el tiempo, ya que estos parámetros se mantienen desde las primeras horas de reacción. Los mejores resultados se obtuvieron con el caso 16, ya que el peso molecular obtenido es cercano al calculado teóricamente y se tiene un buen rendimiento e IPD.

Tabla 3. Datos de cinética de polimerización de NVCL en solución en presencia de CTA₄^a

Exp.	Tiempo (h)	Rend (%)	M _n (calc) ^b (g/mol)	M _n ^c (g/mol)	IPD ^c
11	2	83.5	27,100	20,900	1.70
12	4	79.0	25,700	18,400	1.70
13	8	80.3	26,100	32,500	1.65
14	12	80.5	26,200	20,400	1.54
15	16	80.7	26,300	29,600	1.53
16	24	81.3	26,400	19,800	1.44

^a Polimerización en solución 2.4 M en *p*-dioxano a 90 °C.

^b El peso molecular teórico se calculó con la fórmula M_n(calc)= 230 X 139.2 X rend. + M_w CTA.

^c Mn e IPD se determinaron por GPC en DMF.

Se utilizó un segundo tritiocarbonato para compararlo con CTA₄. En la Tabla 4 se presentan los resultados obtenidos para el CTA₅.

Tabla 4. Polimerización RAFT de NVCL en solución en presencia de CTA₅^a

Exp.	[NVCL] ₀ /[CTA] ₀ /[I] ₀	Iniciador	Rend (%)	M _n (calc) ^b (g/mol)	M _n ^c (g/mol)	IPD ^c
17	230/1/0.2	ACVA	16.0	5,500	10,300	5.76
18		ACP	26.7	8,900	78,000	1.24
19	230/1/0.4	ACVA	39.6	13,100	20,600	1.67
20		ACP	39.1	12,900	21,700	1.22
21	230/1/1	ACVA	60.0	19,600	23,000	2.22
22		ACP	62.2	20,300	39,900	1.26
23	230/1/2	ACVA	69.2	9,700	16,600	2.00

^a Polimerización en solución 2.4 M a 90 °C en un tiempo de 24 h.

^b El peso molecular teórico se calculó con la fórmula M_n(calc)= 230 X 139.2 X rend. + M_w CTA.

^c Mn e IPD se determinaron por GPC en DMF.

Al igual que el CTA₄ se observa que a medida que se aumenta la concentración de iniciador el rendimiento también se incrementa; sin embargo en cuanto al peso molecular no se tiene un buen control y podemos ver que utilizando el iniciador ACVA se observa un mayor IPD, mientras que el ACP, que tiene el radical con la misma estructura que el grupo saliente del CTA-5, funciona de manera mucho mejor. De este estudio se ensayaron las condiciones de los casos 18 y 20 para realizar un estudio cinético. Los resultados se presentan en la Tabla 5.

Se observa que tanto el IPD como el peso molecular no tienen una relación directamente proporcional con el tiempo, a diferencia del rendimiento. En general no se logró controlar la polimerización con el CTA₅ ya que los pesos moleculares obtenidos difieren significativamente del calculado teóricamente además de que se obtuvieron altos IPD. En algunos casos sin embargo el polímero obtenido tiene buena polidispersidad (experimentos 28 y 33).

Tabla 5. Datos de cinética de polimerización de NVCL en solución en presencia de CTA₅^a

Exp.	[NVCL] ₀ /[CTA] ₀ /[I] ₀	Tiempo (h)	Rend (%)	M _n (calc) ^b (g/mol)	M _n ^c (g/mol)	IPD ^c
24	150/1/0.2	4	8.1	2,000	20,900	2.04
25		8	10.1	2,500	52,400	1.5
26		12	11.6	2,800	-	-
27		16	22.5	5,100	81,100	1.49
28		26	24.9	5,600	44,100	1.16
29	150/1/0.4	4	12.7	3,000	16,500	1.50
30		8	19.0	4,400	13,600	2.75
31		12	28.5	6,300	69,600	1.99
32		16	28.9	6,400	20,200	1.8
33		26	35.8	7,900	34,700	1.07

^a Polimerización en solución 2.4 M en p-dioxano a 70 °C.

^b El peso molecular teórico se calculó con la fórmula $M_n(\text{calc}) = 150 \times 139.2 \times \text{rend.} + M_w \text{CTA}$.

^c Mn e IPD se determinaron por GPC en DMF.

Conclusiones

El empleo de CTA's tipo ditioéster para polimerización RAFT de NVCL no es una estrategia adecuada ya que inhiben la polimerización, obteniéndose pesos moleculares muy bajos. Las diferencias en los pesos moleculares entre los diferentes ditiobenzoatos no fueron significativas.

Se sintetizaron homopolímeros mediante la técnica RAFT utilizando como CTA tritiocarbonatos. Para el CTA₄ al incrementar el contenido de iniciador, el rendimiento aumenta significativamente con un IPD no muy alto (1.3-1.5) y pesos moleculares por debajo del teórico. Para el CTA₅ es importante utilizar el iniciador adecuado (ACP); al incrementar el contenido de iniciador y el tiempo también se incrementa el rendimiento, sin embargo el IPD sigue siendo relativamente alto a tiempos largos (1.2-1.8) y se obtiene pesos moleculares muy por encima del teórico.

Definitivamente utilizando CTA's del tipo tritiocarbonato como el CTA₄ ó CTA₅ se obtuvieron mejores resultados tanto de polidispersidad, como de peso molecular y de rendimiento que con los del tipo ditioésteres. Sin embargo, es necesario realizar un estudio cinético completo modificando diferentes condiciones de reacción para obtener resultados más acordes con una polimerización radicalica controlada.

Agradecimientos

Este trabajo fue desarrollado con el apoyo recibido del CONACYT (CIAM2003-41414) y de la DGEST (2537-09P).

Referencias

1. I. R. Nasimova; E. Makhaeva; A. Khokhlov. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, *81*, 2838-2842.
2. E. Makhaeva; H. Tenhu; A. Khokhlov. *Macromol.* 1998, *31*, 6112-6118.
3. W. Decheng; Z. Qing; P. Hongting. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2008, *46*, 3756-3765.

RELAJACIONES DIELECTRICAS Y MECANICAS EN BIONANOCOMPUESTOS CON MATRIZ DE QUITOSANO Y NANOPARTICULAS DE PLATA.

González Campos J. Betzabe^{1,2}, Prokhorov Evgen¹, Luna Bárcenas J. Gabriel¹.

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Libramiento Norponiente N°2000 Fracc. Real de Juriquilla, Querétaro, Qro. México – gluna@qro.cinvestav.mx; ² Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo – betzabe.gonzalez@yahoo.com.mx

Resumen – La dinámica molecular de bionanocompuestos de matriz de quitosano (CTS) con nanopartículas de plata (*AgnP's*) ha sido analizada a través de la espectroscopia de impedancia eléctrica y el análisis dinámico mecánico (DMA) en el intervalo de temperatura de 5 a 300°C. Dos relajaciones de baja frecuencia (tipo α y σ) pueden ser observadas una vez realizado un pre-tratamiento de los datos experimentales, el cual incluye: 1) la eliminación de efectos por polarización interfacial y de contactos, 2) una corrección de conductividad de corriente directa (*dc*), y 3) la obtención de condiciones de mínima humedad. La relajación tipo α relacionada con la transición vítrea (T_g) es detectada en el intervalo de temperatura de 5 a 70°C en contenidos de humedad menores a 3% en peso. La dinámica molecular de esta relajación es fuertemente dependiente del contenido tanto de humedad como del porcentaje en peso de *AgnP's*, al observarse un corrimiento de la T_g hacia temperaturas menores cuando el contenido de *AgnP's* aumenta. La presencia de nanopartículas de plata induce un incremento de la conductividad del quitosano puro en dos órdenes de magnitud así como una mayor estabilidad térmica. La interacción de las *AgnP's* se da a través de enlaces con los grupos OH, NH₂, CO.NH₂ y C-O-C del quitosano lo que se observa al presentarse una evidente redistribución de las bandas de vibración por infrarrojo de estos grupos, esta interacción afecta de manera significativa la dinámica molecular del quitosano puro originando cambios importantes en sus procesos relajación.

Introducción

En años recientes, las nanopartículas de plata (*AgnP's*) han recibido especial atención debido a sus propiedades únicas que incluyen la inhibición de la transmisión del VIH y otros virus [1] y propiedades antibacteriales que ofrecen gran higiene y control del olor. Las *AgnP's* se han empleado en biosensores, filtros polarizadores, catalizadores de reacciones químicas y en la conservación de frutos [2]. Recientemente, se han combinado en nanocompuestos con matrices base polímero [3, 4], debido en parte su facilidad de procesamiento. Una forma efectiva de aumentar la propiedad antibacterial de las *AgnP's* conservando su fácil manejo y al mismo tiempo contribuyendo en potenciar sus aplicaciones, es el desarrollo de materiales compuestos con una matriz biopolimérica de bajo costo, abundante y ambientalmente amigable como el quitosano.

La combinación de quitosano con nanopartículas metálicas no es nueva, el quitosano se ha combinado con nanopartículas de oro, plata, platino y paladio [5, 6] y la actividad antibacterial de compuestos base quitosano se ha estudiado previamente [7], sin embargo, sus propiedades dieléctricas y mecánicas no ha sido antes reportadas. A través de la caracterización completa de un material, es posible entender completamente su naturaleza lo que permite potenciar sus aplicaciones u optimizar sus métodos de procesamiento. Recientemente, por medio del análisis por espectroscopia de impedancia

eléctrica, se ha dilucidado la controversia existente acerca de la existencia o no de la transición vítrea en quitina y quitosano [8, 9], y debido a que la temperatura de transición vítrea es un parámetro importante durante la aplicación y el procesamiento de un material, es de gran importancia el conocer su valor y comportamiento en un material compuesto base quitosano con nanopartículas de plata con la finalidad de tener un mayor dominio para su manejo durante su procesamiento y aplicaciones a diferentes temperaturas.

El objetivo de este trabajo incluye la síntesis de nanocompuestos de quitosano (CTS)/ *AgnP's* para investigar la influencia de las nanopartículas de plata sobre sus propiedades dieléctricas y mecánicas. Técnicas adicionales como la microscopía electrónica de barrido (SEM), el análisis termogravimétrico (TGA) y la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) han sido empleadas para complementar el estudio.

Sección Experimental y Fundamento Teórico.

Películas de bionanocompuestos base quitosano (SIGMA-ALDRICH 82 % grado de desacetilación), fueron obtenidas por el método de evaporación de solvente a 60°C en una solución acuosa de ácido acético 1% en peso. Por otro lado, la cantidad apropiada de nanopartículas de plata (1,3,5 y 10 % en peso respecto del peso de quitosano en base seca) es adicionada a una solución acuosa de ácido acético 1% en peso y posteriormente sonicada durante 30 minutos para la dispersión de las nanopartículas en la solución. Una vez obtenida la dispersión, se disuelve la película de quitosano previamente obtenida en esta dispersión con una subsiguiente sonicación durante 10 minutos para la eliminación de burbujas. Esta última disolución se vierte en cajas Petri de plástico y es evaporada a 60°C. Este método permite obtener películas de bionanocompuestos de CTS/*AgP's* de 30 µm de espesor.

Previo a las mediciones de impedancia eléctrica, se deposita una película delgada de oro en ambos lados de las películas de bionanocompuestos para formar un capacitor y se obtienen pequeñas piezas rectangulares (5 mm × 4mm) para las mediciones.

El contenido de humedad es determinado por análisis termogravimétrico (TGA) con un equipo modelo Mettler Toledo a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. El análisis dinámico mecánico (DMA) se realiza con un equipo TA Instruments modelo RSAIII, a una velocidad de calentamiento de 5°C/min y una frecuencia de 0.1 Hz en una atmósfera de aire seco. Las mediciones dieléctricas se llevan a cabo en el intervalo de frecuencia de 0.1 Hz a 110 MHz en los analizadores de impedancia Solartron y Agilent Precision 4294A en una celda a vacío.

El análisis químico de los bionanocompuestos de CTS/*AgnP's* se realizó por medio de espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) en un espectrofotómetro Perkin Elmer con un accesorio ATR en el intervalo de 4000-650 cm⁻¹ y una resolución de 4 cm⁻¹ con un promedio de 32 scans. La morfología de estos bionanocompuestos se analizó con un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo JEOM JSM-7401F.

El ajuste de los datos experimentales para la obtención del tiempo de relajación característico de cada proceso se realizó con el modelo teórico de Havriliak a Negami [10]:

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) / \left[1 + (j\omega\tau)^\alpha \right] \quad (1)$$

donde ε_s - ε_∞ y ε_∞ son la intensidad de la relajación dieléctrica y la constante dieléctrica en el límite de alta frecuencia, respectivamente. Los exponentes α y β representan la amplitud para una relajación simétrica y asimétrica respectivamente.

Es necesario realizar una corrección de conductividad corriente directa (*dc*), ya que esta conductividad *dc* modifica de manera significativa el factor de pérdida dieléctrica (ϵ'') especialmente a baja frecuencia, lo cual enmascara los efectos dieléctricos del material. En este caso, la pérdida dieléctrica se expresa de la siguiente manera [8, 9]:

$$\epsilon'' = \epsilon''_{\text{exp}} - (\sigma_{dc} / \omega \epsilon_0) \quad (2)$$

La conductividad σ_{dc} se calcula con la siguiente expresión:

$$\sigma_{dc} = d / (R_{dc} \times S) \quad (3)$$

donde *d* y *S* corresponden al espesor y área de la película respectivamente, y R_{dc} es la resistencia en corriente directa.

El ajuste de las relajaciones observadas tanto para la conductividad como para el tiempo de relajación, se realiza a través de los modelos de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) y Arrhenius, para relajaciones con comportamiento no-lineal y lineal respectivamente de acuerdo a las siguientes expresiones [8, 9]:

$$\tau = \tau_0 e^{(D/T-T_0)} \text{ no-lineal (a)} \quad \tau = \tau_0 e^{E_a/RT} \text{ lineal (b)} \quad (4)$$

donde para la expresión 4a, τ es el tiempo de relajación τ_0 es el factor preexponencial y T_0 es la temperatura de Vogel y *D* es un parámetro de ajuste. En el caso de la expresión de Arrhenius (4b), E_a es la energía de activación y *R* es la constante de los gases ideales.

Resultados y Discusión

El método por evaporación de solvente empleado en este trabajo, permite obtener películas delgadas de compuestos CTS/*AgnP*'s estables y flexibles de apariencia parecida al celofán con espesores aproximados a 30 μm . De acuerdo al contenido en peso de *AgnP*'s, el color de las películas pasa de transparente a gris, gris oscuro y negro al incrementar el porcentaje en peso. Las micrografías obtenidas por SEM muestran una distribución homogénea de las nanopartículas a lo largo de la matriz biopolimérica tal y como lo muestra la Figura 1a (puntos brillantes). Normalmente, las nanopartículas de plata forman aglomerados, y esta tendencia es fuertemente reducida por el quitosano en su interacción con las *AgnP*'s, sin embargo, algunos aglomerados de dimensiones superiores a 200 μm pueden ser aún observados (Figura 1b)

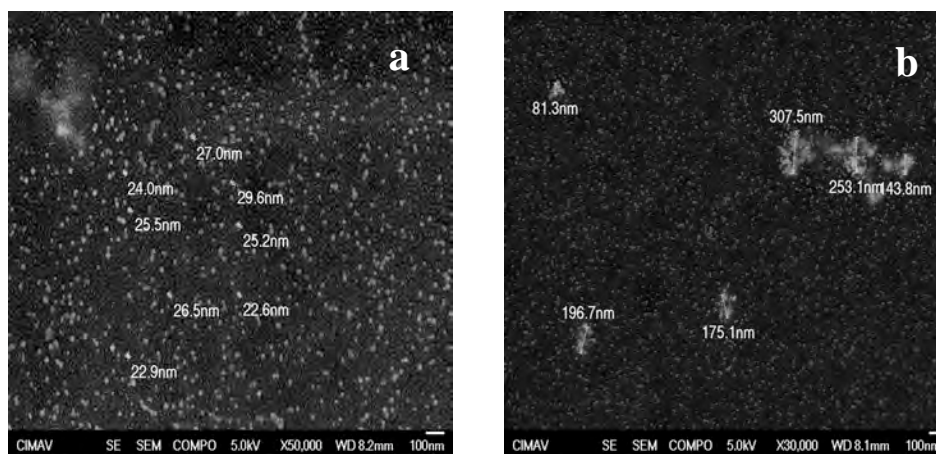


Figura 1. Películas de bionanocompuestos CTS/*AgnP*'s (3% peso) a) distribución homogénea en la matriz biopolimérica b) aglomerados de nanopartículas (zonas brillantes).

La interacción de las *AgnP's* (1, 3, 5 y 10% peso) con el quitosano es observada a través de la espectroscopia de infrarrojo mostrada en la Figura 2. Esta interacción se traduce en una redistribución de las bandas vibracionales correspondientes a los grupos OH (3000-3500 cm^{-1}), amida I (1654 cm^{-1}), NH_2 (1594 cm^{-1}), amida III (1383 cm^{-1}), y OH (1326 y 1261 cm^{-1}) C-O-C (1157, 1084 y 1028 cm^{-1}). Todas estas vibraciones presentan un cambio significativo en su posición, amplitud e intensidad, indicando que los grupos OH y NH_2 interactúan con las *AgnP's* afectando sus vibraciones de forma significativa y a su vez muy posiblemente ejerciendo un efecto sobre la absorción característica de humedad del quitosano puro.

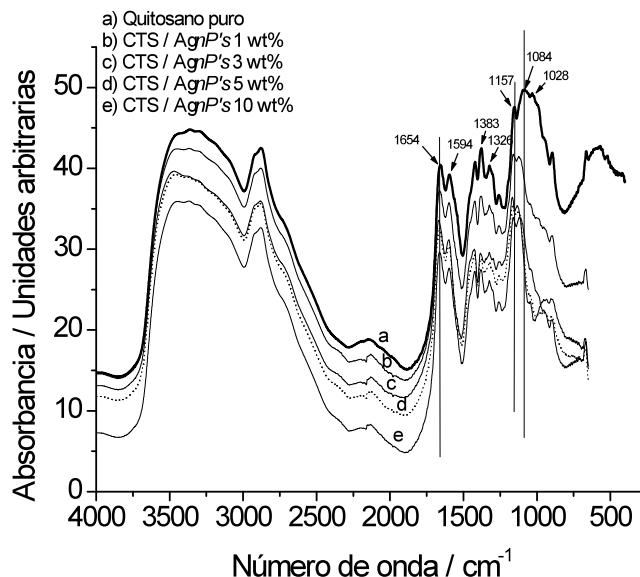


Figura 2 Espectros de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier para los bionanocompuestos CTS/AgnP's (1, 3, 5 y 10 % peso).

El contenido de humedad (determinado por termogravimetría) en las películas de bionanocompuestos es afectado por el porcentaje en peso de las *AgnP's*, esto es, al aumentar el contenido de *AgnP's* el porcentaje de humedad disminuye. Tal y como se mostró por análisis FTIR, los grupos OH y NH_2 interactúan con las nanopartículas de plata afectando sus modos vibracionales característicos, este efecto está relacionado con la formación de una estructura polimérica compuesta con las nanopartículas [11] afectando a su vez la interacción de quitosano con el agua. Esta tendencia de disminución en la humedad al aumentar el porcentaje en peso de las *AgnP's* ha sido reportada previamente en nanocompuestos de polymethyl metacrilato (PMMA)/ Ag [11].

Los resultados por impedancia eléctrica, muestran que la adición de nanopartículas de plata al quitosano, induce un aumento en dos órdenes de magnitud en su conductividad dc , alcanzando la saturación en 5% peso de *AgnP's* tal y como lo muestra la Figura 3a. Este aumento es atribuido al movimiento de los portadores de carga Ag^+ . Por otro lado, el comportamiento del \log conductividad (obtenido con la ecuación 3) respecto de la temperatura mostrado en la Figura 3b, despliega los tres comportamientos antes descritos por González-Campos et al. para quitosano puro en baja frecuencia [9]: en el intervalo de 5-70°C, el comportamiento típico de la relajación no-lineal (VFT ecuación 4a) tipo α relacionada con la transición vítrea es claramente observada, mientras que de 70-180°C la

relajación tipo σ con energías de activación entre 80-86kJ/mol (ecuación 4b) generada por el movimiento de iones esta descrita por una línea recta. Finalmente, la degradación térmica inicia alrededor de 180°C (Figura 4b).

El tiempo de relajación (no mostrado) es obtenido a través del ajuste de los datos experimentales al modelo teórico de Havriliak y Negami (ecuación 1) una vez realizado el pre-tratamiento de los datos experimentales de acuerdo a la metodología descrita por González-Campos et al [8, 9], el cual incluye la corrección de conductividad dc (ecuación 2), la obtención de condiciones de mínima humedad (menor a 3% peso) y la exclusión de efectos de polarización interfacial y de contactos. Al igual que para el gráfico de conductividad, el tiempo de relajación presenta los tres comportamientos antes descritos (a $T < 70^\circ\text{C}$ la relajación no-lineal, a $T > 70^\circ\text{C}$ la relajación lineal tipo sigma y arriba de 180°C la degradación térmica).

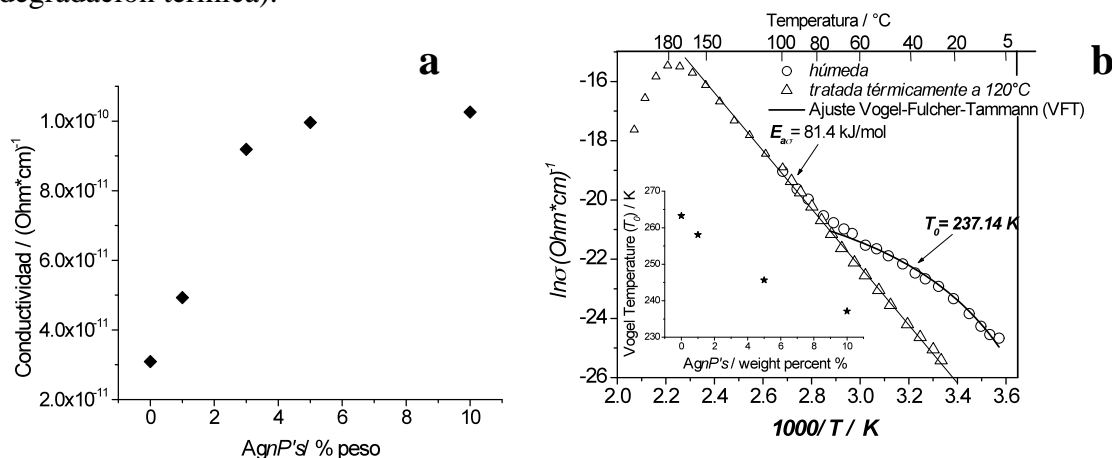


Figura 3 a) Conductividad en función del porcentaje en peso de AgnP's en películas húmedas a 25°C, b) Log conductividad vs. $1/T$ para una película de CTS/AgnP's (10%).

La temperatura de transición vítrea (T_g) es calculada por medio del ajuste de los gráficos de conductividad (Figura 3b) y tiempo de relajación (no mostrada) a la expresión de Vogel (ecuación 4b) en el intervalo de temperatura de 5 a 70°C, tomando en cuenta que la temperatura de Vogel T_0 es menor en 50 K que la T_g [8, 9]. Este comportamiento no-lineal tipo VFT es fuertemente dependiente del contenido de humedad, y para el caso de los datos dieléctricos en bionanocompuestos CTS/AgnP's puede ser observado solamente a porcentajes de humedad menores a 3% peso pero superiores a 0.5% peso. Para contenidos menores a este último valor, la relajación lineal tipo σ presenta una mayor intensidad que la relajación α y se extiende a lo largo de todo el intervalo de temperatura analizado hasta antes de la degradación térmica, tal y como se muestra en la Figura 3b para una película tratada térmicamente a 120°C (su porcentaje de humedad ha sido calculado a partir del análisis termogravimétrico).

Además de la influencia de humedad sobre la transición vítrea en las películas de CTS/ AgnP's, también se ha observado un efecto significativo del porcentaje en peso de nanopartículas de plata adicionado; al aumentar el porcentaje en peso de AgnP's se induce una disminución en la temperatura de transición vítrea (ver la ventana insertada en la Figura 3b) debido a un incremento en el volumen libre entre cadenas producido por la presencia de las nanopartículas. Este aumento de volumen libre es favorable para el movimiento de segmentos lo que disminuyendo la temperatura de transición vítrea cuando se incrementa el

porcentaje en peso de *AgnP's*. De igual forma, el aumento en el porcentaje de *AgnP's* proporciona una mayor estabilidad térmica a la matriz de quitosano, aumentando su temperatura de degradación térmica de 170°C para el quitosano puro y *AgnP's* en 1 % peso, a 190°C para porcentajes de *AgnP's* de 3, 5 y 10% peso en los bionanocompuestos.

La relajación secundaria de alta frecuencia tipo β reportada ampliamente para quitina, quitosano y muchos otros polisacáridos [8, 9, 12, 13], no ha sido observada en las películas de bionanocompuestos CTS/*AgnP's*. Esta relajación tipo β está relacionada con el movimiento local de la cadena principal vía el enlace glucosídico [12], a través del análisis por FTIR, se han observado cambios significativos en la posición, amplitud e intensidad de la banda en 1157 cm^{-1} correspondiente al grupo C-O-C lo cual evidencia la interacción entre las *AgnP's* y los enlaces glucosídicos del quitosano. Esta interacción, restringe la movilidad de dicho enlace y por esta razón no es posible observar esta relajación tipo β de alta frecuencia.

Al igual que los resultados por impedancia eléctrica, el análisis por DMA, muestra tres eventos para los bionanocompuestos de CTS/*AgnP's*: El primero de ellos es altamente dependiente del contenido de humedad tal y como se observa en la Figura 4, presentando un efecto plastificante del agua al evidenciarse un desplazamiento su temperatura hacia valores mayores cuando el contenido de humedad disminuye, y al igual que por impedancia eléctrica, no es posible detectar esta relajación cuando el porcentaje de humedad esta alrededor o por debajo de 0.7% peso (ver detalle en la Figura 4). De acuerdo a los resultados por impedancia eléctrica, este análisis por DMA confirma y respalda la evidencia de la transición vítrea en estos bionanocompuestos. Un segundo evento se registra por arriba de 150°C y es relacionado con la relajación secundaria tipo σ observada por impedancia eléctrica, y finalmente, la degradación térmica es observada por arriba de 200°C a través de esta técnica confirmando a demás la estabilidad térmica superior en los compuestos de CTS/*AgnP's* respecto del quitosano puro.

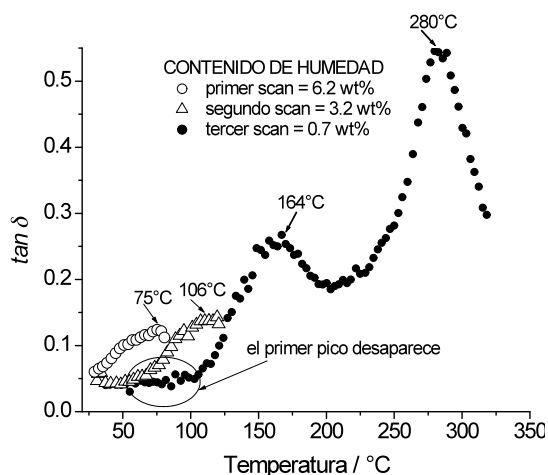


Figura 4 Análisis dinámico mecánico (DMA) para una película de CTS/*AgnP's* (10%)

Conclusiones

Se obtuvieron películas delgadas de bionanocompuestos de Quitosano (CTS)/nanopartículas de plata [(*AgnP's*) 1, 3, 5 y 10% peso] por medio del método de evaporación de solvente. La adición de *AgnP's* origina interacciones entre estas

nanopartículas y los grupos OH, NH₂, CONH₂ y C-O-C del quitosano, produciendo una redistribución de sus bandas de vibración analizadas por espectroscopia de infrarrojo (FTIR). La dispersión de nanopartículas de plata en la matriz de quitosano modifica significativamente las propiedades características de la matriz polimérica huésped incluyendo su conductividad, temperatura de transición vítrea y degradación térmica.

Los comportamientos dieléctrico y dinámico mecánico de las películas delgadas de bionanocompuestos CTS/AgnP's han sido investigados en función del contenido de humedad. En ambos casos, es posible observar tres procesos de relajación: 1) La relajación primaria no-lineal tipo α relacionada con la transición vítrea, esta relajación es fuertemente dependiente del contenido de humedad exhibiendo un desplazamiento de su temperatura de transición a valores mayores cuando el contenido de humedad disminuye, mientras que, en porcentajes menores a 0.7% peso no es posible su detección por ninguna de las dos técnicas empleadas. Similarmente, el porcentaje de AgnP's favorece el movimiento de segmentos al incrementar el volumen libre entre las cadenas del biopolímero; mientras mayor es el porcentaje en peso de nanopartículas, la temperatura de transición vítrea disminuye. 2) Una segunda relajación arriba de 70°C en impedancia y de 150°C por DMA, es originada por el movimiento de iones y 3) la degradación térmica detectada por ambas técnicas, presentando un aumento en la temperatura de la misma inducida por la adición de las AgnP's a la matriz biopolimérica proporcionando una mayor estabilidad térmica a los bionanocompuestos con AgnP's respecto del quitosano puro.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el financiamiento para la realización del mismo así como a Alfredo Muñoz Salas, R. Araceli Mauricio Sánchez y Mónica E. Mendoza Duarte por la asistencia técnica en las mediciones dieléctricas, de espectroscopia de infrarrojo y dinámico mecánicas respectivamente.

Referencias

1. Elechiguerra J.L., Burt J. L., Morones J.L. Camacho-Bragado A., Gao X., Lara H. H., Yacaman J. J. *Bioanotech.* 2005, 3, 6.
2. Para tesis: F. H. Door, PhD Thesis, University of Akron, 1995.
3. Zhan Z., Zhang L., Whang S., Chen W., Lei Y. *Polymer* 2001, 42, 8315.
4. Xiang Y., Chen D. *Macromol. Nanotech.* 2007, 43, 4178.
5. dos Santos Jr. D., Goulet P. J. G., Pieczonka N. P. W., Oliveira Jr. O. L., Aroca R. F., *Langmuir* 2004, 20, 10273.
6. Huang H., Yuan Q., Yang X. *Colloid Surf. B: Biointerface* 2004, 39, 31.
7. Wang-Rhim J., Seok-In H., Hwan-Man P., Perry K.W. NG. *J Agric. Food Chem.* 2006, 54, 5822.
8. González-Campos J. B., Prokhorov E., Luna-Bárceñas J. G., Mendoza-Galván A., Sanchez I.C., Nuño-Donlucas S. M., García-Gaitan B., Kovalenko Y. *J Polym Sci. Part B: Polym. Phys.* 2009, 47, 932.
9. González-Campos J. B., Prokhorov E., Luna-Bárceñas J. G. Fonseca-García A., Sanchez I. C. *J Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2009 DOI 10.1002/polb.
10. Havriliak S., Negami S. *Polymer* 1967, 8, 161.
11. Uma C. Suresh K. J., Suparna. *Polym. Composites* 2008 DOI 10.1002/pc.20655.
12. Einfeldt J., Meißner D. Kwasniewski A. *Prog Polym Sci.* 2001, 26, 1419.
13. Viciosa M. T., Dionísio M., Silva R. M. Mano J. F. *Biomacromolecules* 2004, 5, 2073.

POLÍMEROS ESTRELLA CON NÚCLEO ENTRECruzADO Y NANOGELES POR LA TÉCNICA RAFT.

L. A. Picos-Corrales¹, A. Licea-Claverie¹, J. M. Cornejo-Bravo², K. F. Arndt³.

¹Centro de Graduados e Investigación del Instituto Tecnológico de Tijuana, Calzada Tecnológico s/n, Fracc. Tomás Aquino, Tijuana, B.C., México - iq_picos@hotmail.com, aliceac@tectijuana.mx; ²Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería (UABC) - jmcornejo@uabc.mx; ³Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry (Dresden University of Technology) - karl-friedrich.arndt@chemie.tu-dresden.de

Esta investigación se basa en el uso de la técnica de polimerización radicalica controlada RAFT. Se presenta la preparación de polímeros estrella con núcleo entrecruzado (CCS) y nanogeles con brazos pequeños en la periferia. Un polímero CCS se constituye de un núcleo entrecruzado pequeño al cual están unidas las cadenas lineales (brazos). El nanogel es un polímero reticulado que se hincha en un disolvente y que posee diámetro hidrodinámico (D_h) menor que 200 nm. Para esta metodología de síntesis, el tipo de arquitectura es función de la longitud de los brazos y la cantidad de entrecruzante (tamaño del núcleo). Los brazos de las arquitecturas obtenidas constan de copolímeros al azar de *N*-isopropilacrilamida y comonómeros ácidos, éstos presentan sensibilidad a la temperatura y al pH. El núcleo está formado por poli(divinilbenceno) (CCS) y poli(divinilbenceno-*co*-ácido 4-metacriloiloxibenzoico) (Nanogeles). En este trabajo se muestra la preparación de dos arquitecturas a partir de la misma metodología de síntesis así como su caracterización; en ambos casos se obtuvieron distribuciones unimodales de tamaño. Se espera que estas estructuras de tamaño nanométrico puedan ser utilizadas como transporte para fármacos gracias a su arquitectura y la sensibilidad a variaciones de temperatura y pH.

Introducción

El desarrollo de arquitecturas poliméricas controladas se ha estudiado progresivamente durante los últimos años. Los polímeros estrella y los nanogeles son dos de las arquitecturas que se han perfeccionado. En la preparación de polímeros estrella se consideran dos metodologías diferentes según el orden de la síntesis; una de las metodologías se conoce como síntesis primero los brazos. La técnica de polimerización radicalica controlada/viviente de transferencia de cadena reversible de adición-fragmentación (RAFT) permite la síntesis de polímeros estrella con núcleo entrecruzado (CCS) a partir de un macro-agente de transferencia de cadena (macro-CTA) y un entrecruzante.¹ Por otra parte, el estudio de los nanogeles ha llevado a desarrollar metodologías de síntesis diferentes que en general se pueden agrupar como métodos químicos y de irradiación. Los nanogeles se han preparados utilizando microemulsiones²; en otros casos se ha empleado irradiación UV³ o irradiación con electrones acelerados.⁴ En base a los parámetros de caracterización es posible determinar el tipo de arquitectura obtenida.⁵ El interés principal de diferentes grupos de investigadores ha sido el desarrollo de materiales poliméricos con estructura definida que presentan sensibilidad a cambios de temperatura y/o pH, esto con la finalidad de mejorar la eficiencia en el transporte y suministro de fármacos.^{6,7}

Sección Experimental

Reactivos: *N*-isopropilacrilamida (NIPAAm), Ácido 5-metacriloiloxipentanoico (5MAP), Ácido 4-metacriloiloxibenzoico (MAPB), Ácido 2-metacriloiloxibenzoico (MAOB),

Ditiobenzotato del ácido 4-cianopentanoico (CTA1), Ditiobenzoato del 2-fenilacetato de 2-hidroxietilo (CTA2), 4,4'-Azobis-(ácido 4-cianopentanoico) (ACPA), 4,4'-Azobis(4-cianopentanol) (ACP), Divinilbenceno (DVB) y *p*-dioxano.

Síntesis RAFT de macro-CTA's: Se sintetizaron macro-CTA's de poliNIPAAm y copolímeros al azar de NIPAAm con comonómeros ácidos. Para obtener $M_n > 20\,000$ g/mol se utilizaron las relaciones molares M/CTA1/ACPA 283:1.0:0.2 y 283:1.0:0.4 a una concentración de 1.412 mol/L. Para obtener $M_n < 10\,000$ g/mol se utilizaron las relaciones molares M/CTA2/ACP 50:1.0:0.2 y 50:1.0:0.4 a una concentración de 3 mol/L. Los monómeros, el CTA y el iniciador se disolvieron en *p*-dioxano, las reacciones se desarrollaron a vacío con agitación a 70 °C (CTA1) y 80 °C (CTA2) empleando tiempos de reacción diferentes.

Síntesis RAFT de Polímeros estrellas: se utilizaron varias relaciones molares DVB/macro-CTA/ACPA y una concentración de 4.80 mmol/L. El macro-CTA ($M_n > 20\,000$ g/mol), el DVB y ACPA se disolvieron en *p*-dioxano, las reacciones se desarrollaron en vacío con agitación a 70 °C durante 24 h.

Síntesis RAFT de Nanogeles: se variaron las relaciones molares M_T /macro-CTA/ACP a una concentración de 25 mmol/L. El 95% de M_T corresponde a los moles de DVB y el 5% corresponde al MAPB. El macro-CTA ($M_n < 10\,000$ g/mol), el DVB, el MAPB y ACP se disolvieron en *p*-dioxano, las reacciones se desarrollaron en vacío con agitación a 70 °C y tiempos de reacción diferentes.

Resultados y Discusión

Con los copolímeros al azar que poseen comonómeros ácidos se consiguió optimizar la temperatura de transición (LCST) en un intervalo cercano a 40 °C a pH 7.4. Estos copolímeros presentan sensibilidad a la temperatura y al pH. La respuesta estímulos de temperatura o pH se obtiene debido a los grupos ácidos débiles que se ionizan en pH alcalino.

En la síntesis de polímeros CCS con la relación molar DVB/macro-CTA/I 30:1.0:0.2 a 24 h se obtuvo la conversión mayor (Figura 1A). Cantidades mayores de entrecruzante llevaron a la formación de macrogeles. En la Figura 1B se observan las fracciones obtenidas del crudo de la relación molar 30:1.0:0.2.

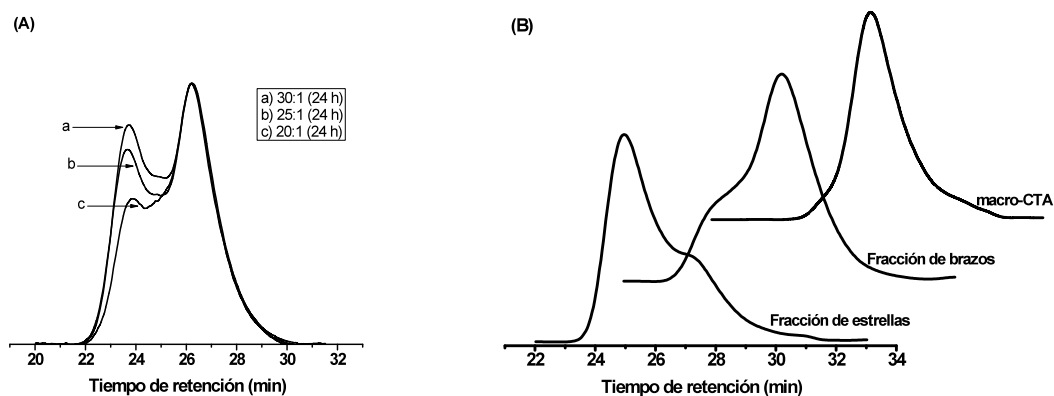


Figura 1. Incremento de la conversión de los polímeros CCS de PNIPAAm-PDVB (A). Fracciones del crudo de la relación molar DVB/macro-CTA/I 30:1.0:0.2 (B).

Las estrellas obtenidas presentaron características de una estrella regular con un promedio de brazos que varía para cada caso: CCS de PNIPAAm formada por 4 brazos; CCS de

poli(NIPAAm-co-5MAP_{5%}) formada por 6 brazos; CCS de poli(NIPAAm-co-MAPB_{5%}) formada por 7 brazos. Todas las estrellas sintetizadas presentaron autoagregación en buffer (pH=7.4), lo que indica que forman micelas debido al núcleo hidrofóbico y a la estabilidad que le proporcionan los brazos. La estrella de poli(NIPAAm_{89.1%}-co-5MAP_{6.8%})-PDVB_{4.1%}, a pH 7.4 forma agregados con diámetro de 66.8 nm y alcanza una LCST de 40 °C.

En la preparación de nanogeles se partió de un macro-CTA con D_h de 2.0 nm. Con la relación molar M_T /macro-CTA/I 70:1.0:0.4 a 13 h se obtuvo el D_h mayor que corresponde a 18.2 nm (Figura 2). Para tiempos de reacción superiores se formaron macrogeles.

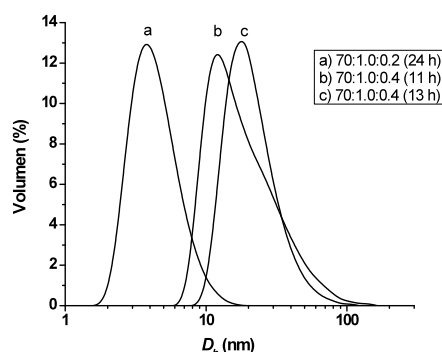


Figura 2. Incremento del D_h en THF de los nanogeles de PNIPAAm-poli(DVB-co-MAPB).

Conclusiones

Los polímeros CCS presentaron características de una estrella regular con un promedio de brazos que varía para cada caso. Estas presentaron autoagregación en buffer (pH=7.4). De acuerdo a sus propiedades la estrella de poli(NIPAAm_{89.1%}-co-5MAP_{6.8%})-PDVB_{4.1%}, representa un material avanzado con potencial alto para el suministro controlado de fármacos.

Se consiguió preparar nanogeles Termo/pH-sensibles que presentan una distribución unimodal de diámetro hidrodinámico, esto se atribuye al control que ejerce el macro-CTA sobre la reacción.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) a través del proyecto CIAM-2003-41414. Se agradece el apoyo para análisis de RMN a I.A. Rivero y A. Ochoa.

Referencias

1. A. Blencowe; J. F. Tan; T. K. Goh; G. G. Qiao *Polymer* 2009, 50, 5.
2. M. Shahiner; W. T. Godbey; G. L. McPherson; V. T. John *Colloid. Polym. Sci.* 2006, 284, 1121.
3. L. Wen-Chuan; L. Yuan-Chung; C. I-Ming *Macromol. Biosci.* 2006, 6, 846.
4. T. Schmidt; I. Janik; S. Kadlubowski; P. Ulanski; J. M. Rosiak; R. Reichelt; K. F. Arndt *Polymer* 2005, 46, 9908.
5. W. Burchard *Advances in Polymer Science* 1999, 143, 113.
6. L. Zhang; J. Bernard; T. P. Davis; C. Barner-Kowollik; M. H. Stenzel *Macromol. Rapid Commun.* 2008, 29, 123.
7. Q. Zhang; L. Zha; J. Ma; B. Liang *J. Colloid Interface Sci.* 2009, 330, 330.

PROPIEDADES DINÁMICO-MECÁNICAS DE NANOCOMPOSITOS OBTENIDOS CON MMT Y POLÍMEROS ELECTROLITOS

J. Cardoso¹, A. Romo-Uribe², H. Mejía^{1,3}; A. Flores⁴

¹Área de Polímeros, Depto. de Física, DCBI Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México, D.F. 09340 jcam@xanum.uam.mx ²Lab de Nanopolimeros y Coloides, Instituto de Ciencias Físicas Universidad Nacional Autónoma de México, aromo-uribe@fis.unam.mx; ³iq.hambq@gmail.com; ⁴Departamento de Física Macromolecular, Instituto de Estructura de la Materia, CSIC, España-emaraceli@iem.cfmac.csic.es

Resumen – En este trabajo se reporta la síntesis, microestructura, propiedades térmicas y propiedades reológicas de un polímero electrolito tipo metacrílico y sus nanocompositos formados con arcillas tipo montmorilonita (MMT). El polímero base (llamado aquí PDMAEM) fue sintetizado por radicales libres a partir del monómero N,N-dimetilaminoetilmetacrilato. El PDMAEM fue utilizado para preparar un polímero protonado (PDMAEMH) y sus nanocompositos con MMT (PH/MMT). Se utilizó MMT, funcionalizada con surfactantes sulfobetáinicos, con diferentes proporciones (1%, 3% y 5% w/w). PDMAEM presentó una temperatura de transición vítrea T_g de 32°C. El polímero protonado y los nanocompositos muestran una T_g de 155 a 162°C, un incremento de 120°C con respecto al polímero precursor. El dramático incremento en T_g fue verificado por análisis dinámico mecánico. HRTEM y WAXS muestran evidencia de intercalación y/o exfoliación de las nanoarcillas en los compuestos dependiendo de la cantidad de MMT incorporada. Las propiedades viscoelásticas de PDMAEM y los nanocompuestos obedecen al principio de superposición tiempo-temperatura. El polímero protonado y los nanocompuestos muestran tiempos de relajamiento mucho más largos relativos al polímero base. Esto sugiere un proceso de frenado en la dinámica de las cadenas moleculares similar al denominado “sticky reptation”, lo cual explicaría el incremento en la temperatura de transición vítrea.

Introducción

El tipo general de materiales orgánicos / inorgánicos de nanocompuestos es una área de investigación de rápido crecimiento [1-3]. Esfuerzos significativos se centran en la habilidad de obtener el control de las estructuras a nanoescala vía aproximaciones sintéticas innovadoras. Las propiedades de los materiales nanocompuestos dependen no solo de las propiedades de sus patrones individuales sino también de su morfología y de sus características interfaciales [4-5]. Los nanocompositos poliméricos son materiales reforzados con bajos niveles de carga ($\leq 5\%$ w/w) con arcillas de silicato inorgánico tales como: vermiculita, montmorilonita (MMT), smectita, hectorite entre otros [6-8].

En este trabajo se reporta la síntesis, microestructura, propiedades térmicas y propiedades reológicas de un polímero electrolito tipo metacrílico y sus nanocompositos formados con arcillas tipo montmorilonita (MMT).

Sección Experimental

Preparación del polímero base

El monómero N, N-dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA) fue purificado por una destilación al vacío (84°C/15 mmHg). Fue polimerizado en masa a 70°C por 20 h, utilizando el 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador de radicales. El rendimiento de la reacción fue de

92 %. El polímero resultante (PDMAEMA) fue disuelto en benceno y precipitado en hexano frío, filtrado y secado en un horno de vacío a 50 °C por 24 h y almacenado en un desecador (ver estructura en la figura 1A). PDMAEMA es un polvo amorfo caracterizado por ¹HRMN (CDCl₃, 500MHz); δ (ppm) 0.9 y 1.1 (3H, 2s, -CH₃), 1.8, 1.9, 2.0 (2H, 3s, -CH₂-C(CH₃)), 2.3 (6H, s, (CH₃)₂-N), 2.6 (2H, s, -CH₂-N); 4.1 (2H, t, CH₂-O); FTIR (CHCl₃) ν_{max} 2960, 2926, 1720, 1456. 1400, 1290, 1176, 1100 cm⁻¹. Análisis: C 59.97 %, H 9.60 %, N 8.83 % calculado para C₈H₁₅NO₂·2H₂O, C 59.70 %, H 9.50 %, N 8.69%. <Mw> (CH₃OH) fue de 6.28 x 10⁴ Da.

Preparación del polímero protonado

PDMAEMA fue disuelto en una solución 1M HCl en una razón 1:1 molar con agitación constante durante una noche a temperatura ambiente. El polímero protonado (PDMAEMAH) fue precipitado con etanol y lavado con agua destilada para obtener la sal purificada (ver estructura en la Figura 1B). PDMAEMAH es también un polvo amorfo caracterizado por FTIR (H₂O) ν_{max} igual a PDMAEMA más 1525 cm⁻¹ asignado al grupo amonio. Anal: C 48.10%, H 9.38%, N 6.54% calcd para C₈H₁₆NO₂·2.1H₂O C 49.28%, H 9.29 %, N 7.18%.

Preparación del organomontmorilonita (organo-MMT)

Montmorilonita (MMT) tiene una capacidad de intercambio iónico de 135 meq/100g (Aldrich). Na-montmorilonita es hidrofílica y no es compatible con la mayoría de las moléculas orgánicas. El catión sodio en el espacio intercapas de la MMT puede ser intercambiado con cationes orgánicos para obtenerse MMT organofílico (organo-MMT). Para este propósito fue usado el catión del cloruro de tetradecilamonio (C₁₄NH₄⁺) y el dodecil de la sulfobetaina (C₁₂SB). En un recipiente de 1L, se adicionaron 24 mmol del surfactante correspondiente, 2.4 ml de ácido clorhídrico concentrado y 200 ml de agua a 80 °C. La solución de surfactante fue adicionado a una dispersión compuesta of 10 g de MMT and 1000 ml de agua caliente y esta mezcla fue agitada vigorosamente por 2 h, produciendo un precipitado rosado. El producto fue filtrado y lavado repetidamente hasta eliminar el exceso de reactivo intercalante, secado en un horno a vacío a 50 °C durante 48 h y almacenado en un desecador.

Preparación de los nanocompositos

0.17 g de organo-MMT fue dispersado en 10 ml de agua destilada y adicionado una solución compuesta de 3.17 g de PDMAEMAH y posteriormente 10 ml de agua destilada fue adicionada lentamente. La mezcla fue agitada por 48 h a temperatura y 3 horas en un baño de ultrasonido o hasta que la solución tuvo apariencia homogénea. El nanocomposito así obtenido correspondiente a 3% w/w, fue secado en un horno de vacío a 40°C y guardado en un desecador. De la misma forma adicionalmente se obtuvieron nanocompositos al 1% y 5%, así como nanocompositos a la misma composición con MMT sin surfactante.

Caracterización de los materiales

Propiedades térmicas

Las transiciones térmicas fueron medidas utilizando un Calorímetro Diferencial de Barrido MDSC2920 (TA Instruments) a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min con un flujo de nitrógeno seco de 50 ml/min en el intervalo de -50° to 200°C. La frecuencia de modulación fue de 0.5 en 40 segundos. Las temperaturas de degradación fueron determinadas usando un analizador termogravimétrico Pyris1 TGA (Perkin Elmer) en el intervalo de 50-700°C con un flujo de nitrógeno seco de 50 mL/min. El Análisis Dinámico Mecánico (DMA) fue realizado utilizando un reómetro con un controlador de esfuerzos (stress-controlled CVO, Malvern Instruments). Se realizó un barrido de temperatura en el modo de corte, a 1Hz con una velocidad de calentamiento de 2 °C min⁻¹.

Difracción de rayos X

Se obtuvieron patrones de difracción de rayos X en 2-dimensiones utilizando un generador de anodo rotatorio Micro Star (Bruker AXS, Germany). Patrones en ángulo medio (MAXS) se obtuvieron usando un placa de imágenes Mar345 dtb con una resolución de 3450 x 3450 pixels, y 100 μm /pixel; La distancia muestra-detector fue 40 cm. Los patrones de rayos X se analizaron usando el software POLAR[®] v2.6 (Stonybrook Technology and Applied Research Inc., New York, USA)

Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Las muestras en polvo secas fueron puestas en una rejilla de carbono y Formvar recubierto de Cu de tamaño de 300 mesh. Se realizaron observaciones directas de las estructuras de los nanocompositos bajo un campo brillante. El contraste entre la arcilla dispersada y la matriz fue suficiente para obtener las imágenes sin necesidad de teñir el material. Fue utilizado un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (FEI Co., Tacnai model T20) operado a 200 kV utilizando un filameno de LaB₆ para asegurar la dispersión de las capas de arcilla y los tactoides en las películas de los nanocompositos.

Resultados y Discusión

En la figura 1 se muestran las estructuras químicas del polímero precursor (A) y del polímero protonado (B). Este último es un polímero electrolito conteniendo un grupo amonio, que puede ser compatible con la MMT sin necesidad de utilizar surfactantes.

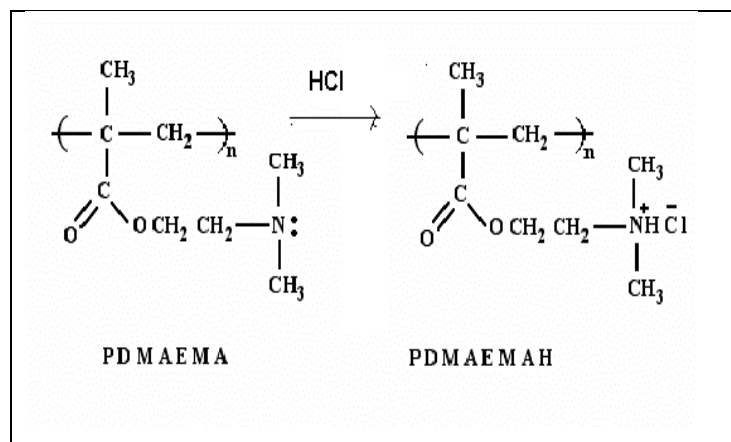


Figura 1. Estructura química del A) polímero precursor (PDMAEMA) y B) el polímero protonado (PDMAEMAH)

En la figura 2 se muestran los termogramas de los nanocompositos sintetizados. En la figura 2A se compara al polímero protonado y los nanocompositos con una composición del 3% de MMT con y sin surfactante: El valor de la T_g del PDMAEMAH es de 155°C y el nanocomposito con MMT/C₁₄NH₄⁺ mostró el valor más alto en la T_g, debido al tipo de morfología que presenta, principalmente de estructura intercalada (ver abajo). Debido a que las moléculas del polímero se encuentran intercaladas, su confinamiento disminuye su movilidad molecular, por lo cual se incrementa el valor de la T_g. En la Figura 2B se muestra los termogramas de los nanocompositos utilizando MMT/C₁₂SB al 1, 3 y 5wt%. Nuevamente se observa un incremento en la T_g con respecto al polímero protonado, con incrementos de 2-7°C. La morfología que presentan estos sistemas es heterogénea aunque principalmente exfoliada. En la Tabla 1 se resumen los valores de T_g de los materiales sintetizados. Se observa un dramático incremento si se compara con el

polímero precursor ($T_g = 32^\circ\text{C}$). Este hecho se explica que al protonar el grupo amino terciario, las interacciones electrostáticas entre las cadenas poliméricas incrementa su T_g drásticamente.

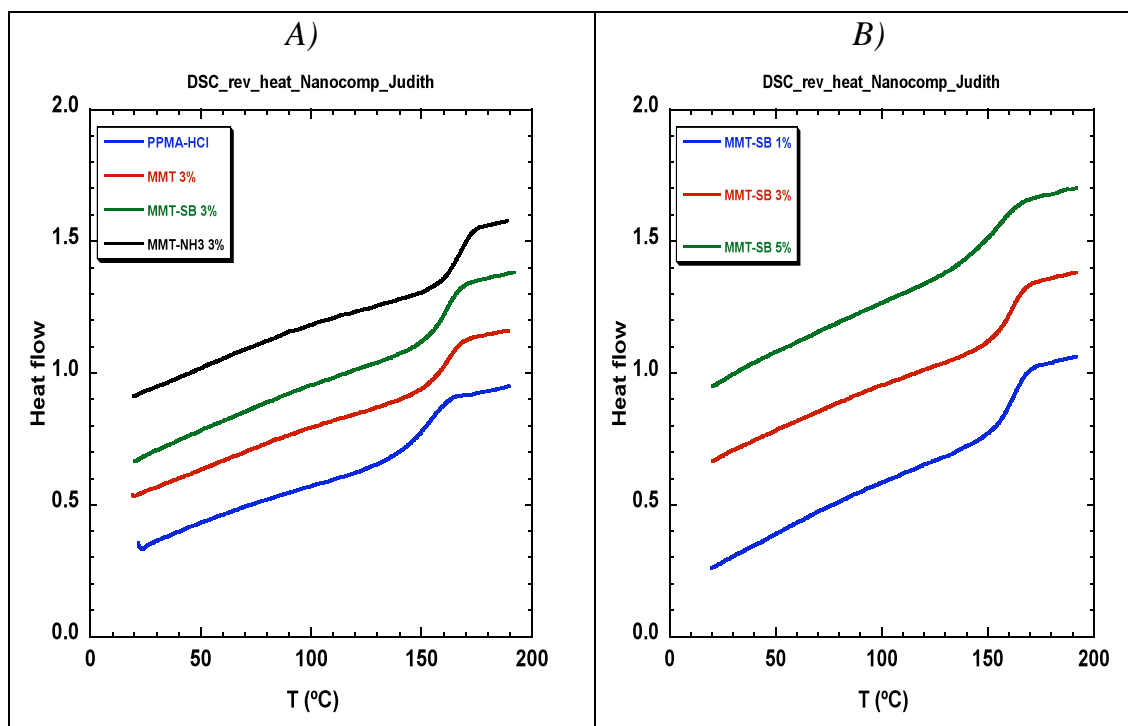


Figura 2. Termograma del polímero protonado y los nanocompositos..A) Comparación entre los nanocompositos al 3% con y sin surfactante: B) nanocompositos utilizando MMT/C₁₂SB al 1, 3 y 5 wt%.

En la Tabla 1 también se presentan las temperaturas iniciales de descomposición (T_d) de los materiales estudiados. Los nanocompositos con MMT/C₁₂SB presentaron los mayores valores en sus temperaturas de descomposición.

Tabla 1. Propiedades térmicas del polímero precursor, el polímero protonado y los nanocompositos

Material	% MMT	% H ₂ O	T _g (°C)	T _d (°C)
MMT/C ₁₄ NH ₄ ⁺	---	1	---	136.
PDMAEMA	---	16	32	173
PDMAEMAH =P	--	15	155	170
P/MMT/C ₁₄ NH ₄ ⁺	1	14	163	183
PMMT/C ₁₄ NH ₄ ⁺	3	13	168	177
P/MMT/C ₁₄ NH ₄ ⁺	5	15	160	165
P/MMT/C ₁₂ SB	1	14	162	225
P/MMT/C ₁₂ SB	3	10	158	211
P/MMT/C ₁₂ SB	5	12	157	226
P/MMT	3	13	151	210

En la Figura 3 se muestra las imágenes de HRTEM para dos nanocompositos. En la figura 3A se muestra con MMT/C₁₄NH₄⁺ al 3% con una morfología principalmente intercalada, con

espaciamientos de las galerías de ca. 13 Å, de acuerdo a la estructura esquemática anexa. En el caso de la figura 3B se muestra al nanocomposito con MMT/C₁₂SB al 3% con una morfología exfoliada.

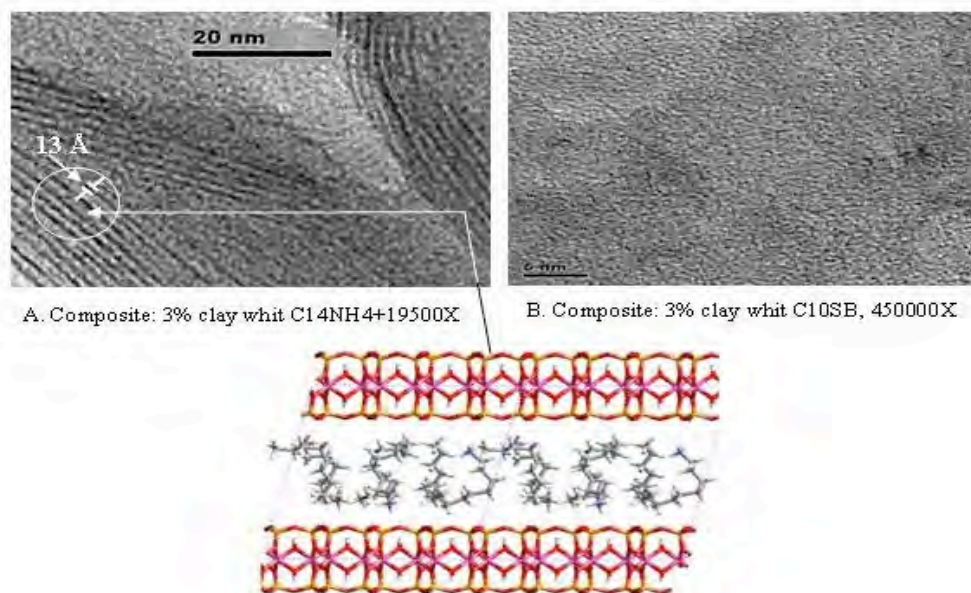


Figura 3. Imágenes de HRTEM de A) nanocomposito con MMT/C₁₄NH₄⁺ al 3% y B) nanocompositos con MMT/C₁₂SB al 3%

El dramático incremento en T_g fue verificado por análisis dinámico mecánico (ver Figura 4). Las propiedades viscoelásticas mostraron que PDMAEM y los nanocompuestos obedecen al principio de superposición tiempo-temperatura. El polímero protonado y los nanocompuestos muestran tiempos de relajamiento mucho más largos relativos al polímero base. Esto sugiere un proceso de frenado en la dinámica de las cadenas moleculares similar al denominado “sticky reptation”, lo cual explicaría el incremento en la temperatura de transición vítrea.

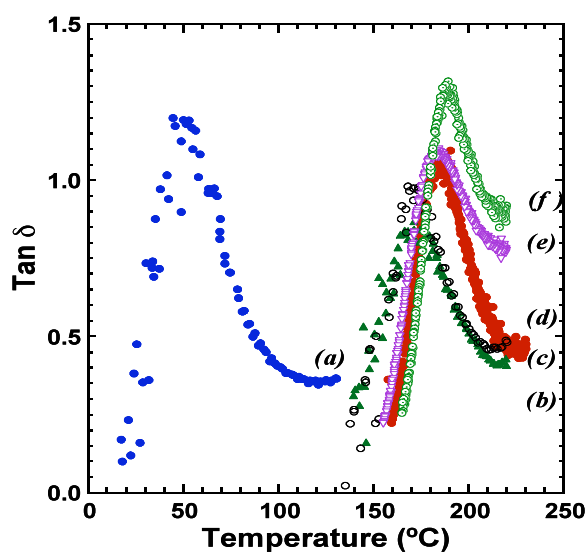


Figura 4. Gráfica de tan δ vs. temperatura de los materiales sintetizados. Nótese el cambio dramático entre el polímero precursor y los nanocompositos.

Los patrones de difracción obtenidos a ángulo medio mostraron evidencia de exfoliación a bajas concentraciones de nanoarcilla, e intercalación cuando se incrementa la concentración de nanoarcilla. La figura 5 muestra patrones MAXS del polímero protonado y los nanocompuestos con MMT/C₁₄NH₄⁺ a concentraciones de (B) 1 wt% (exfoliación) y (C) 3 wt% (intercalación). El polímero base y protonado muestran dos halos amorfos cada uno de ellos, poniendo en evidencia el carácter vítreo de estos materiales. Los dos halos amorfos están asociados, en orden de ángulo de difracción ascendente, a: i) longitudes de coherencia entre grupos laterales y ii) distancias promedio entre átomos no unidos por enlaces covalentes. Puede verse que el patrón MAXS del nanocompuesto a 1 wt% muestra también sólo dos halos amorfos, esto es, no hay evidencia de reflexiones asociadas a la distancia entre láminas de nanoarcilla. Sin embargo, cuando la concentración de nanoarcilla se incrementa a 3 wt% se observan reflexiones a ángulo bajo, las cuales están asociadas con el espaciamiento de las galerías. En la Figura 5C se observan asimismo reflexiones cristalinas a ángulos ca. 19°2θ asociadas a la estructura interna de la nanoarcilla. Los patrones de difracción son simétricos denotando que las cadenas poliméricas y las nanoarcillas están orientadas aleatoriamente. Las curvas de intensidad de la Figura 5D muestran claramente el corrimiento de la reflexión 001 correspondiente al espaciamiento de las galerías de nanoarcilla cuando ésta se incorpora al 3 wt% con surfactante (curva iii), respecto al espaciado que se detecta en la montmorillonita (curva iv). En espacio recíproco ángulo más pequeño significa distancia más grande. Entonces concluimos que las cadenas moleculares han intercalado las nanoplacas.

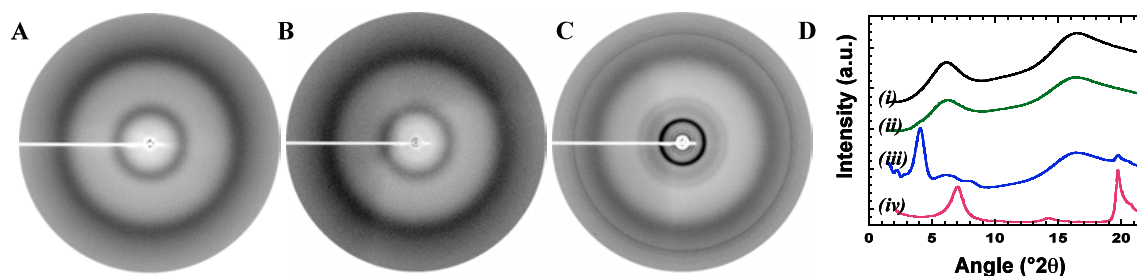


Figura 5. Patrones de difracción de ángulo medio (MAXS) del (A) polímero protonado, y los nanocompuestos MMT/C₁₄NH₄ a concentraciones de (B) 1 y (C) 3 wt%. (D) Intensidades promediadas azimutalmente correspondientes a los patrones de difracción que se muestran en A, B y C (curvas i, ii y iii, respectivamente). La curva de intensidades iv corresponde a la MMT.

Conclusiones

PDMAEMA/organo-MMT nanocompositos fueron preparados a partir de soluciones acuosas (solution “casting”). La temperatura de transición vítrea T_g del polímero protonado y sus nanocompositos se incrementó más de 120°C respecto al polímero base. Difracción de rayos X a ángulo medio (MAXS) y HRTEM imágenes revelaron que existe exfoliación de las nanoplacas a concentraciones de 1 wt%, mientras que a concentraciones de 3 wt% (C₁₄NH₄⁺-MMT or MMT) se promueve intercalación de los polímeros en las galerías de la arcilla. Se observó que con la adición de montmorillonita (órgano-MMT) en la matriz de PDMAEMA, la conductividad iónica de los nanocompositos poliméricos electrolitos se incrementó con el contenido iónico de la arcilla. El comportamiento térmico, reológico así como la conductividad iónica pueden ser

atribuidos a interacciones iónicas así como a la nanoestructura promovida por el proceso de preparación de los nanocompositos.

Agradecimientos

Deseamos agradecer el apoyo técnico de Jorge Rocha en la preparación y caracterización térmica de los nanocompositos y a Patricia Castillo por las imágenes de HRTEM. También agradecer el apoyo económico de CONACyT a través de los proyectos de Ciencia Básica CB-2006-1-60686. A R-U agradece el apoyo de CONACyT bajo su programa CIAM2006. A. F. agradece el apoyo del Ministerio de Ciencia e Innovación, España, (FIS2007-60534). Agradecemos al Departamento de Cristalografía del Instituto Química-Física “Rocasolano”, CSIC, por facilitarnos acceso a su instrumentación de difracción de rayos X.

Referencias

- [1] Q. H Zeng, D. Z Wang, A. B. Yu, G. Q. Lu, *Nanotechnology* **2002**, *13*, 549
- [2] M., Yoonessi, H. Toghiani, T. Daulton, J. Lin, U. Pittman, *Macromolecules* **2005**, *38*, 818.
- [3] E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, T. Chung, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3516
- [4] S. C. Tjong, Y. Z. Meng and A. S. Hay, *Chemistry of Materials*, **2002**, *14*, 44.
- [5] H. A Patel, R. S. Somani, H. Bajaj, R. Jasra, *Bull. Mater. Sci.*, **2006**, *29*, 133–146.
- [6] J. W., Gilman, C. L Jackson, A. B, R. Morgan Harris Jr. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1866-1873
- [7] T. Lan, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2216.
- [8] *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Ed.; Kroschurtz, J. S., Ed.; John Wiley and Sons: New York, 1993; Vol. 6.

PROPIEDADES TÉRMICAS Y CINÉTICA DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL PTMA

J. Cardoso¹; H. López-Peña^{1,2}, I. González^{1,3}; B. Frontana-Uribe⁴; C. Frontana-Vázquez⁵

¹ Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, C.P. 09340, México, D.F. -jcam@xanum.uam.mx ;²help01@hotmail.com.; ³-igm@xanum.uam.mx ⁴ Centro de Investigación en Química Sustentable, -befrontu@servidor.unam.mx.;⁵ Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica -ultrabuho@yahoo.com.mx

Resumen – El estudio de los componentes de las baterías de litio ha atraído considerable atención en diversos grupos de investigación a nivel mundial, debido a la alta demanda de aparatos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos. En el desarrollo de nuevos materiales activos como cátodos para ser utilizados en estas baterías, ha sido estudiado recientemente el poli(4-metacrililoiloxi-tetrametilpiperidina-N-oxil) (PTMA). El uso de este polímero mezclado con un material conductor como carbón, ha mostrado una reversibilidad de hasta 400 ciclos, sin pérdida aparente en su eficiencia. En este trabajo presentamos el estudio térmico y el mecanismo de degradación del PTMA, sintetizado a través de una polimerización por transferencia de grupo a partir del 4-metacrililoiloxi-TEMPO. Se determinó por la técnica de DSC la Tg del PTMA, la cual fue de 155°C, corroborada por DMA. Su temperatura inicial de descomposición fue de 220°C, Se analizó el proceso de degradación térmica, mostrando tres etapas principales. Las energías de activación para cada etapa fue determinada utilizando el método de Doyle y Ozawa. Los valores fueron de 172, 134 y 217 kJ/mol para la primera, segunda y tercera etapa, respectivamente. Fueron calculados también los parámetros cinéticos correspondientes, mostrando una cinética de primer orden en cada etapa. Se analizó por FTIR los materiales residuales al finalizar cada etapa, lo que permitió justificar el mecanismo de degradación vía eliminación del anillo piperidínico, la descarboxilación del poli(anhídrido metacrilato) hasta la obtención del poli(metilacetileno) y su descomposición a temperaturas superiores a 470 °C.

Introducción

Debido a las interesantes propiedades del PTMA como base para el desarrollo de un cátodo para baterías de litio, se han publicado varios trabajos de investigación en esta temática; sin embargo han sido reportados pocos trabajos que discutan sus propiedades térmicas y la degradación del PTMA. El objetivo de este trabajo es estudiar la degradación térmica del PTMA y la relación entre la estructura química y el mecanismo químico de este proceso, así como los parámetros cinéticos de la degradación.

Fundamento Teórico

Los experimentos de termogravimetría (TGA) a diferentes velocidades de calentamiento, $\beta = \frac{dT}{dt}$ nos permite la determinación de parámetros cinéticos de la degradación térmica de los polímeros. Si la conversión C a una temperatura constante es definida como la pérdida de peso relativa:

$$C = \frac{1 - w}{w_0}$$

donde w_0 y w representa el peso inicial y el peso después de un tiempo (t), respectivamente, entonces la velocidad de una reacción química puede ser expresada como una función de la conversión C por la ecuación cinética (1):

$$\frac{dC}{dt} = kf(C) \quad (1)$$

La velocidad de conversión depende de C de acuerdo a la ecuación:

$$f(C) = (1 - C)^n \quad (2)$$

Donde n es el orden de la reacción, Si k es representada por la ecuación de Arrhenius, puede ser substituida en la ecuación (1), considerando la ecuación (2) para obtener:

$$\frac{dC}{dt} = A(1 - C)^n e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3)$$

En los experimentos de TGA, la velocidad de calentamiento, β , se mantiene constante, por lo que finalmente la ecuación (3) se puede escribir como:

$$\frac{dC}{(1 - C)^n} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} dt \quad (4)$$

La integración de la ecuación (4) fue desarrollada por Doyle [1] y Ozawa [2] y tiene la siguiente forma:

$$-\log \beta_1 - 0.457 \frac{E}{RT_1} = -\log \beta_2 - 0.457 \frac{E}{RT_2} \quad (5)$$

donde R es la constante universal de los gases, T_1 , and T_2 son las temperaturas absolutas asociadas con las diferentes velocidades de calentamientos, β_1 and β_2 a la misma pérdida de peso.

La determinación del orden de la reacción fue obtenido utilizando la relación entre C y n [3,4]:

$$\log \beta = \begin{cases} \log \left[(1 - C)^{-n} - 1 \right] & \text{para } n \neq 1 \\ \log |\ln(1 - C)| & \text{para } n=1 \end{cases} \quad (6)$$

Sección Experimental

Síntesis de poli(4-metacrililoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxil) (PTMA).

El precursor 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxil (HO-TEMPO) fue obtenido de la oxidación del 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina de acuerdo al procedimiento descrito por Brière [5], con un tiempo de reacción de 8 h. El producto final fue recristalizado de hexano: p.f. 72 °C (Lit. 72°C [4]). 4-metacrililoiloxi-2,2,6,6-tetrametil piperidin-N-oxil (MO-TEMPO, **2**) se obtuvo del compuesto **1** y cloruro de metacrililoilo a través de una reacción de substitución y posteriormente el proceso descrito por Nesvadba y colaboradores [5]. El compuesto obtenido fue recristalizado de hexano con un rendimiento de 99.6% con p.f de mp 88-89 °C (lit.22 p.f. 91-92 °C [6]). PTMA (**4**) fue sintetizado de acuerdo a la polimerización por transferencia de grupos GTP descrita anteriormente en [7], utilizando el metoxi-2-metil-1-trimetilsililoiloxi-propeno como iniciador y fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) como catalizador en (THF). La reacción fue agitada por 48 h con la adición de tres

porciones de catalizador (1:1250 con respecto a la cantidad de monómero utilizado). El rendimiento de esta reacción fue de 85%.

Propiedades Térmicas y espectroscópicas en la región del IR del PTMA

La caracterización fisicoquímica de este polímero fue discutido en [8]. El comportamiento térmico (T_g) fue determinado en un aparato MDSC (TA Instrument) y se reporta los resultados de la segunda corrida con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ con una modulación de 0.5°C en 40 segundos. El análisis termogravimétrico fue realizado con una termobalanza PIRYS Perkin Elmer. Las velocidades de calentamiento (β) fueron: 2, 3, 5, 10, 20 y $40^\circ\text{C}/\text{min}$; el tamaño de las muestras fueron 4.8 ± 0.5 mg, y todos los experimentos fueron realizados con un flujo de nitrógeno de 50 mL/min.

Al finalizar cada etapa de descomposición térmica del PTMA fue detenido el experimento y del material remanente se obtuvo el espectro de IR en pastillas dispersado en KBr (seco durante 3h a 80°C), utilizando un espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer mod. Spectrum GT

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestra la ruta de síntesis del PTMA. En el paso a) se indica la oxidación de la amina para obtener el nitroxilo, el cual a través del paso b) se condensa con cloruro de metacrililo y finalmente en el paso c) se polimeriza por la técnica de transferencia de grupos. Este procedimiento garantiza que cada unidad repetitiva contenga un radical, lo que incrementaría su eficiencia como cátodo. Su caracterización fisicoquímica y la cuantificación del número de radicales libres por unidad monomérica fue presentado en [8].

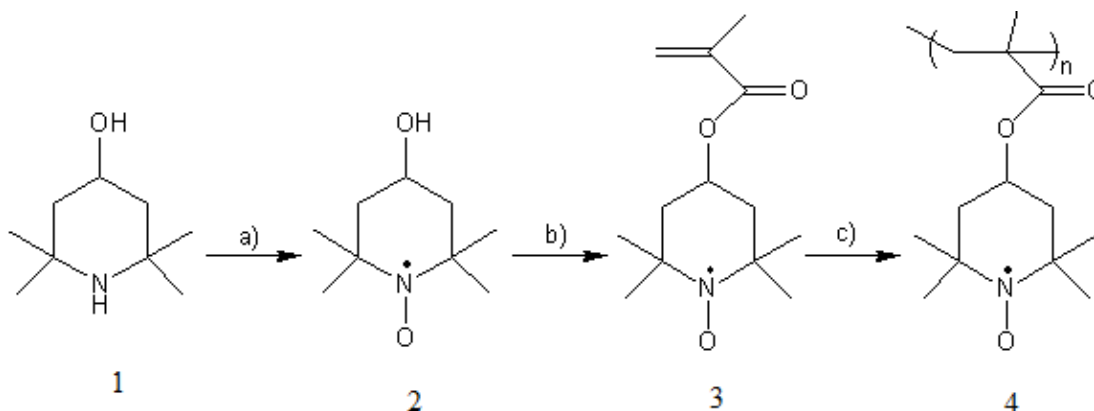


Figura 1. Ruta sintética para la obtención del PTMA

El termograma obtenido con un equipo DSC modulado (figura no mostrada) presentó una temperatura de transición vítrea (T_g) de 155°C , en contraste con el valor reportado de 76°C cuando el PTMA fue sintetizado por radicales libres [9]. El valor obtenido en este trabajo fue corroborado por la curva de calor reversible, con la cual solo se observó este evento térmico. El análisis dinámico mecánico (DMA) cuyo máximo en la gráfica de los módulos de almacenamiento y pérdida fue localizado a 167°C y fue atribuida al mecanismo α asociado a la transición de una consistencia vítrea a una hulosa [10]. El valor superior de la T_g , comparado con el PTMA sintetizado por otro método, indica una estructura más estereoregular de acuerdo con los reportado en la literatura [11]

En la Figura 2A se muestra las curvas de termogravimetría a las diferentes velocidades de calentamiento (β) estudiadas en este trabajo (2-40 °C/min). Se observa al menos dos etapas de descomposición térmica del PTMA- En la Figura 2b se muestra la derivada de la curva de termogravimetría obtenida (DTGA) a 10°C/min donde puede visualizarse tres etapas principales en la degradación del PTMA. La primera y la segunda etapas se encuentran traslapadas y se estimó los valores finales e iniciales de estas etapas, considerando los máximos y mínimos relativos en la curva de la derivada.,
 En la Tabla I se indican los intervalos de temperatura (ΔT) para cada etapa y a las diferentes velocidades de calentamiento y el por ciento de conversión (%C) en cada etapa. La temperatura inicial y final para cada etapa se incrementa como β se incrementa.

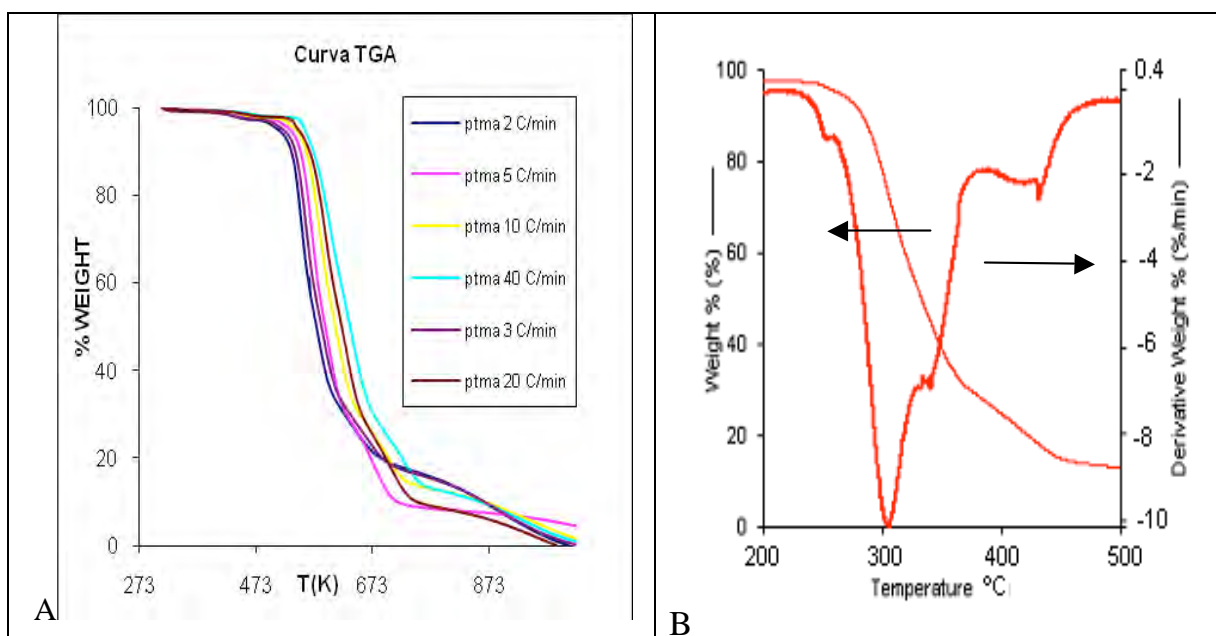


Figura 2. Curvas de TGA para PTMA A) a varias velocidades de calentamiento; B) curvas termogravimétricas obtenidas a 10 °C/min y su derivada (color más obscuro); en todos los casos fueron realizados bajo una atmosfera de N₂

Tabla I. Temperatura de descomposición del polímero sintetizado

β C/min	Stage 1		Stage 2		Stage 3	
	ΔT	%C	ΔT	%C	ΔT	%C
2	245-294	37	300-323	17	332-412	13
3	242-308	42	310-361	18	363-470	18
5	249-315	43	315-360	20	365-473	16
10	260-331	41	338-383	16	390-489	11
20	271-335	39	335-393	25	393-508	14
40	280-340	35	340-413	29	413-502	13

En la Figura 3 se muestran los espectros de IR del PTMA obtenidos al finalizar cada etapa de descomposición, considerando la curva de DTGA obtenida a 3°C/min. De las señales de FTIR del PTMA se destaca la de 1727 cm⁻¹ asociado al grupo carbonilo. Esta banda se

conserva hasta 281°C, A 284° C se observa la desaparición de esta banda y la aparición de 2 bandas en 1780 y 1820 cm^{-1} características del stretching simétrico y antisimétrico de un grupo anhídrido. Finalmente a 396 °C desaparecen estas bandas y se mantiene las bandas a 2960 cm^{-1} característico de la vibración simétrica de C-H de un grupo metilo.

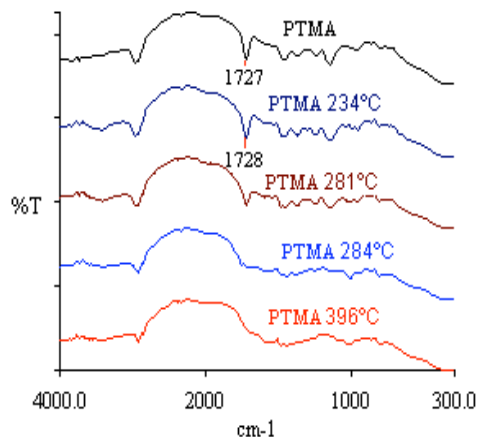


Figura 3. Espectros de FTIR del PTMA y al finalizar cada etapa de descomposición

Con la información proporcionada por los espectros de IR y los cálculos gravimétricos obtenidos por las curvas termogravimétricas, se propone el siguiente mecanismo de descomposición (ver Figura 4). De esta figura se sugiere una eliminación del anillo piperidínico en las dos etapas traslapadas y obtención del poli(anhídrido metacrílico) por una reacción de deshidratación intermolecular y posterior descarboxilación para generar el poli(metilacetileno); éste espectro que concordó con el reportado en la literatura. El proceso de deshidratación intermolecular se ve favorecido por una conformación local en el que los grupos ácidos adyacentes favorecen su formación, Esto sugiere una mayor estereoregularidad del PTMA

En la Tabla II se muestra la comparación entre el mecanismo propuesto y los datos experimentales. La concordancia es adecuada considerando los procesos involucrados.

Tabla II. Comparación entre el mecanismo propuesto y los datos experimentales.

Polímero PTMA	Pérdida de Peso (%) Etapa 1-2		Pérdida de Peso (%)Etapa 3		Residuo (%)	
	Exp	Teórico	Exp	Teórico	Exp	Teórico
	61±2	64	18±2	19	16 ±2	17

Determinación de los Parámetros Cinéticos

Los parámetros cinéticos de la degradación térmica del polímero a partir de los datos de TGA, son fuertemente dependientes del método de cálculo. La energía de activación aparente del proceso casi nunca puede ser correctamente obtenido de una curva simple de TGA. El método de cálculo de la energía de activación, propuesto por Ozawa, requiere de algunas curvas de TGA a diferentes velocidades de calentamiento. Los resultados representativos son mostrados en la Figura 5 para el PTMA las velocidades de

calentamiento estudiadas (2, 3, 5, 10, 20 y 40 °C/min) para la primera etapa de descomposición. De forma similar se realizó para las etapas restantes.

Fue utilizado el método de Ozawa para determinar el orden de la reacción "n" de la descomposición química. En el caso de $n = 1$, la relación debe ser lineal cuando se grafica $\log [\ln(1-C)]$ vs. $\log \beta$ de acuerdo a la ecuación (5). Como se observa en la Figura 6, el PTMA muestra una relación lineal para la primera etapa de descomposición. El orden de reacción química para las otras etapas fue obtenido en una forma similar. En todos los casos se ajusta a un orden $n=1$, que concuerda con el mecanismo unimolecular propuesto.

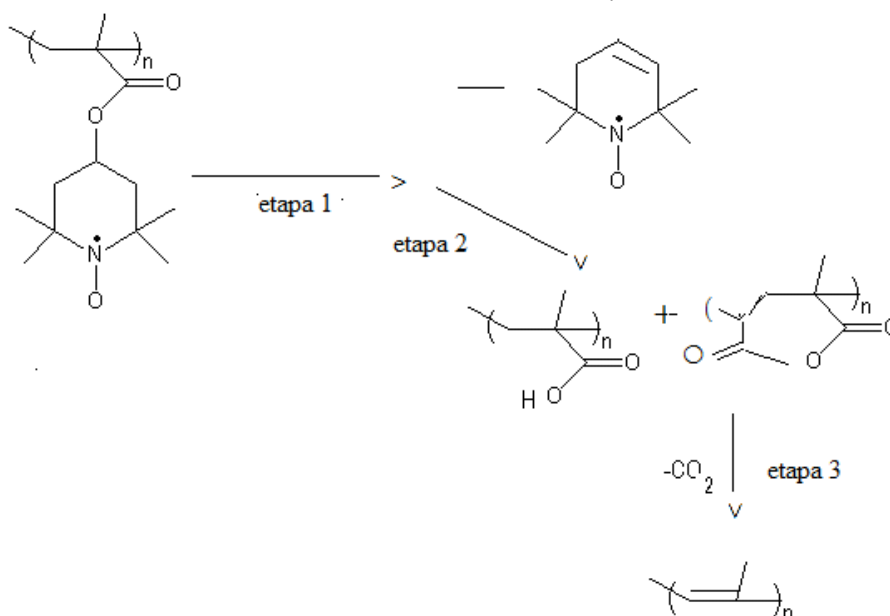


Figura 4. Mecanismo de la descomposición del PTMA.

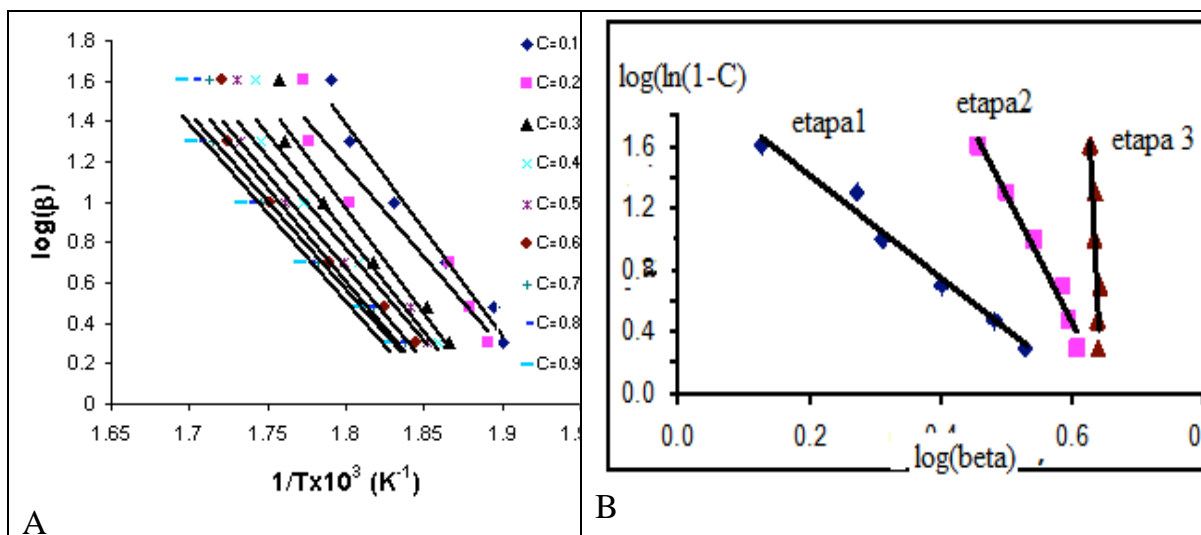


Figure 5. A) Gráfica del logaritmo de $\log \beta$ vs. el inverso de la temperature absoluta para las conversions C, de la primera etapa; B) Gráfica de $\log(\ln(1-C))$ vs $\log \beta$ para cada etapa de la descomposición del PTMA

En la Tabla III se resumen los valores de las energías de activación aparente (ΔE) y el logaritmo del factor preexponencial de la ecuación de Ozawa (ver ecuación 5). El mayor valor (217 kJ/mol) se asocia a la etapa de descarboxilación del poli(anhídrido metacrílico).

Tabla III. Energías de activación aparente y factor preexponencial de la degradación térmica del PTMA

Etapa 1		Etapa 2		Etapa 3	
ΔE (kJ/mol)	log A	ΔE (kJ/mol)	log A	ΔE (kJ/mol)	log A
172	17.8	134	13.2	217	18.7

Conclusiones

El PTMA sintetizado en este trabajo mostró una mayor temperatura de transición vítrea (T_g) que el PTMA obtenido por radicales libres, debido a una mayor estereoregularidad en su microestructura. Este valor fue corroborado por la curva de calor reversible del termograma obtenido en un equipo de DSC modulado y por la curva de los módulos de almacenamiento y pérdida como función de la temperatura obtenido en un equipo de DMA. La descomposición térmica del PTMA mostró al menos tres etapas de descomposición térmica. Estas etapas mostraron un orden de reacción "n" igual a 1. Fue calculada la energía de activación aparente y el factor preexponencial para cada etapa utilizando el método de Ozawa. Fue propuesto un posible mecanismo de descomposición del PTMA a través de la eliminación del anillo piperidínico, formación de un grupo anhídrido y descarboxilación de este último. Los espectros de IR confirman el mecanismo propuesto

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de CONACyT a través del proyecto CB-2006-1-60686.

Referencias

1. C. D. Doyle *J Appl Polym Sci* 1961, 5, 285.
2. T. Ozawa *Bull Chem Soc Jpn.* 1965, 38, 1881.
3. D. J Liaw., W. F Lee., *J Appl Polym Sci* 1985, 30, 4697.
4. Lee, W. F. *J Appl Polym Sci* 1989, 37, 3263.
5. R, Brière, H. Lemaire, A. Rassat *Bulletin de la Société Chimique de France* 1965, 3273.
6. J. Allgaier, H. Finkelmann *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1993, 14, 267-271.
7. L. Bugnon, J. H. Colin., P. Novak, J. Vetter, P. Nesvadba *Chem. Mater.* 2007, 19, 2910.
8. H. A. López-Peña, L- S. Hernández-Muñoz, B. A. Frontana-Uribe, F. J. González, I. González, C- Frontana, J. Cardoso enviado para su publicación *JPC* (2009)
9. Jae-Kwang Kim, G. Cheruvally, Jae-Won Choi, Jou-Hyeon Ahn, Sao Hwan Lee, Dii Seong Choi, Choong Eui Song, *Solid State Ionics.* 2007, 178, 1546-1551
10. J. D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers* pp448-451 3rd edition John Wiley & Sons, Inc New York (1980)
11. O. W. Webster, *Group Transfer Polymerization: Mechanism and Comparison with Other Methods for Controlled Polymerization of Acrylic Monomers en New Synthetic Methods (Advances in Polymer Science Vol. 167)*; Springer Berlin/Heidelberg, 2004.

INITIAL STAGE IN THE 4-OXO-TEMPO-MEDIATED THERMAL COPOLYMERIZATION OF STYRENE/MALEIC ANHYDRIDE: KINETICS AND SIMULATIONS.

Josué D. Mota-Morales^a, Irais Quintero-Ortega^a, Enrique Saldívar-Guerra^b, Gabriel Luna-Bárceñas^a, Judith Percino^c, Víctor Chapela^c

^a*Cinvestav Querétaro, Libramiento Norponiente No. 2000, Fracc. Real de Juriquilla, Querétaro, Qro. 76230, México – jmota@gro.cinvestav.mx; iaqo@yahoo.com; gluna@gro.cinvestav.mx* ^b*Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna No. 140, Saltillo Coah. 25253, México - esaldivar@ciqa.mx* ^c*Laboratorio de Polímeros, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México -*

In this work we study the mechanism and kinetics of the spontaneous copolymerization of styrene (S) and maleic anhydride (MA) in the presence of 4-oxo-TEMPO. The copolymerization of S with electron acceptor monomers such as MA and acrylonitrile has been the subject of extensive mechanistic discussions. From the scientific and technological viewpoint it is important the understanding and confirmation of mechanisms present in the NMR Copolymerization of S/MA, and the development of the associated kinetic constants. It is worth noting that commercialization of S/MA copolymer in the polymers market is mature; however, it has recently begun the research on the reaction mechanisms; also the kinetics of this phenomenon has not been studied yet in detail. S and MA copolymers were synthesized by NMRP in a wide range of styrene-maleic anhydride and styrene-nitroxide proportions at 125°C. Conversion rate of these experiments in a time period was measured to obtain a maximum of 20% conversion. From these experiments, induction period or severe retardation of the initial polymerization stages in the NMR autopolymerization of S/MA are both evaluated and discussed. The simulations of the experimental data lead to regimes that depend upon the nitroxide concentration. In this study, we made a first-approach to the rate constant values for the proposed reactions. This first-approach only works for certain MA and nitroxide concentration and it remains a challenge to extend the model to other concentration regimes.

Introduction

Various mechanisms had been proposed to explain the initiation mechanism of spontaneous copolymerizations of styrene with electron acceptor monomers. We will focus on the spontaneous copolymerizations of styrene (S) and maleic anhydride (MA). Those mechanisms are based on the mechanisms proposed for the self-initiated styrene homopolymerization.

In the case of styrene itself, two competition initiation mechanisms have been proposed, i.e. the Mayo or the Flory mechanisms. In the Mayo mechanism, initial Diels Alder reaction [$\pi^4_s + \pi^2_s$] between the two molecules of styrene leads a semi-benzene dimer, to the form so-called Mayo dimer^[1]. This dimerization is followed by a hydrogen abstraction for another styrene molecule to form two initiating monoradicals. In an earlier mechanism proposed by Flory for styrene's spontaneous polymerization, the two molecules form a dirradical tetramethylene intermediate by bond formation between two β -carbons.^[2]

Hall and Padias^[3] proposes that in a copolymerization between electron-rich monomers and electron-poor monomers, the tetramethylene may initiate spontaneous polymerizations, either anionic (via zwitterion tetramethylene) or free radicals (via dirradical tetramethylene). In addition, from radical-trapping experiments, several authors have concluded that the role of the dirradical tetramethylene intermediated in the alternating

copolymerization, including the styrene and maleic anhydride copolymerization, is the key element to understand their experimental results.^[4,5,6]

It is worth noting that commercialization of S/MA copolymer in the polymers market is mature; it has recently begun the research on the reaction mechanisms; also the kinetics of this phenomenon has not yet been studied. This is in good part due to the difficulty of separating the initiation and propagation steps. A first approach in this subject was made by Bonilla-Cruz et al.^[7] who made a careful use of the nitroxide chemistry separating the initiation and propagation steps, and also used a first magnitude order estimate of the rate constant for the dimerization of S and MA, supposing an homologous reaction to the Mayo dimer, even when this was either concerted way or via a dirradical.

With respect to the aforementioned copolymer S/MA, from the scientific and technological point of view is important the understanding and confirmation of the kinetic mechanism and the development of the associated kinetic constants. In this work we synthesized copolymers of S and MA by NMRP in a wide range of styrene-maleic anhydride and styrene-nitroxide proportions at 125°C. Conversion rate in a time period was measured to obtain a maximum of 20% conversion. From these experiments, induction period or severe retardation of the initial polymerization stages in the NMR autopolymerization of S/MA are both evaluated and discussed. A mathematical model was developed to have a better understanding of the kinetic mechanism for this polymerization process. The simulations of these experimental data lead to regimes that depend upon the nitroxide concentration. In this study, we made a first-approach to the rate constants values for the proposed reactions. This first-approach only works for certain MA and nitroxide concentration and it remains a challenge to extend the model to other concentration regimes.

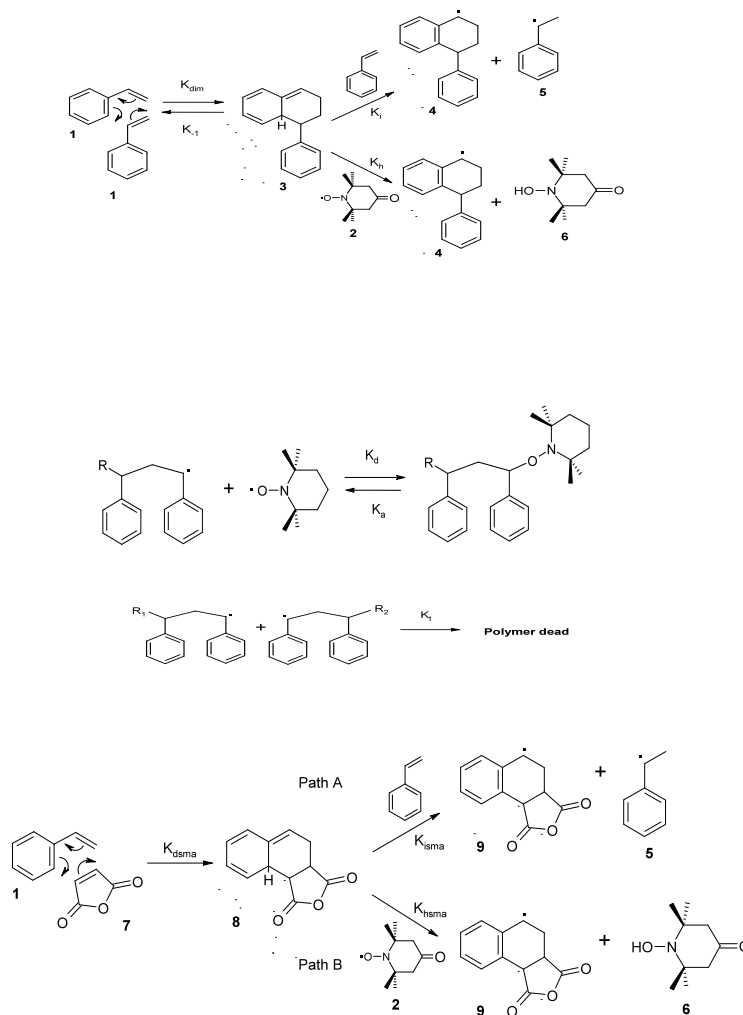
Experimental Part

Fresh distilled styrene, recently sublimated MA and N,N'-Dimethylformamide was put in a capillary in the presence 4-oxo-TEMPO (N) or without it and heated at 125°C, previously oxygen was evacuated from the capillary by bubbling the solutions with high purity argon gas and then sealed. All reactive was purchased from Sigma-Aldrich. In order to obtain kinetics data we performed reactions for the system S/MA in presence of 4-oxo-TEMPO in a capillary dilatometer to allow the thermal polymerization. Measure of the induction period and the conversion versus time curve after induction period was made according to literature.^[8] Different compositions of the pair S/MA and of the nitroxide mixture increased its volume by thermal expansion until thermal equilibrium was established, and then, the point zero time was marked and the volume contraction of the reaction mixture with time was correlated with conversion via standard calculations that use the density of the monomer mixture and the polymer.

Modeling

Reaction Mechanism. Scheme 1 includes the main reactions in a plausible mechanism of nitroxide-mediated radical thermal polymerization of S/MA during the initial stage. In the mechanism proposed, the homopolymerization of styrene compete with the alternating polymerization of S with MA. In first place, the dimerization reaction between the styrene and maleic anhydride occurs, in a concerted way or not. The dimer **8** can further react with more monomer to form initiating radicals in the absence of TEMPO (Scheme 1 path A), or

it can undergo faster for hydrogen abstraction by a 4-oxo-TEMPO (Scheme 1 path B), in the same way that dimer 3.



Scheme 1

Saldivar-Guerra et al.^[9] gave quantitative evidence of a direct addition of nitroxide to a styrene molecule generating another propagating radical in autothermal homopolymerization at very large concentrations of TEMPO (50/50 mol/mol styrene/TEMPO). The rest of the reactions—propagation, reversible capping of growing radicals by 4-oxo-TEMPO, and irreversible termination are well established for this system. To simplify the kinetic scheme used in the calculations we reunited the primary radicals and the growing polymeric radicals of Scheme 1, yielding the simplified mechanism showed in Table 1.

Overview of the Kinetic Model. The mathematical model used to simulate our case of study combines the induction period, studied by Bonilla et al,^{ref} with a propagation period but do not take into account of all the polymerization process. The kinetic scheme can be treated as if it was a homopolymerization by making use of the pseudo-monomer method.

Two different kinetic schemes were used according upon the nitroxide concentration, for concentrations higher than 0.1% an additional reaction was supposed.

Table 1. Simplified mechanism for copolymerization of S/MA by NMRP

	Phenomenon	Nomenclature
Initiation	Dimerization	$S + S \xrightarrow{K_{dim}} D_S$
		$S + A \xrightarrow{K_{dsma}} D_A$
	Initiation via styrene	$D_S + S \xrightarrow{K_i} D'_S + \dot{S}$
		$D_A + S \xrightarrow{K_{isma}} D'_A + \dot{S}$
	Initiation via nitroxide	$D_S + N \xrightarrow{K_h} D'_S + NH$
		$D_A + N \xrightarrow{K_{hsma}} D'_A + NH$
Propagation	Contribution to initiation via nitroxide at $[N] > 0.1$ M	$S + N \xrightarrow{K_{ad}} \dot{S}$
		$A + N \xrightarrow{K_{adma}} \dot{A}$
	Capping/Decapping	$R'_n + N \xrightleftharpoons{K_d} R_n N$
	Propagation ^{a)}	$D'_S + M \xrightarrow{K_p} R'_2$
	$D'_A + M \xrightarrow{K_p} R'_2$	
		$\dot{S} + M \xrightarrow{K_p} R'_2$
Termination	Irreversible termination	$R'_n + R'_m \xrightarrow{K_t} P_{m+n}$

^{a)} (where $M = S + A$)

Discussion of Results

The first estimate made by Bonilla-Cruz et al.^[7] proposed the existence of a Quasi Steady State (QSS) for the dimer **8** at moderate nitroxide concentrations (0.05M); according with this, we applied their method to calculate the kinetic constant K_{dsma} , in the experiments that presents an induction period as such (Figure 1 empty symbols), and the values was comparable.

In Figure 2 (empty symbols) can be noticed that copolymerizations with higher concentration of 4-oxo-TEMPO (0.1 %wt.) also present an induction period. However, such induction periods were different with the aforementioned; the new ones show a several retardation period instead of a “clean” induction period. Although during this time period conversion is not high (< 5 %) does not allow us to calculate K_{dsma} in a direct way like in the experiment with 0.1% of nitroxide. As a consequence it is necessary the development of a new global model that allow us to predict the conversion at initial stage, fitting it with our own experimental conversion-time data. With this model, is expected that the kinetic will be the result of all current reactions.

To accomplish this goal, we used the value of K_p for the polymerization of styrene at 125°C ($2.3 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) thus the effect that K_{dsma} , K_{isma} y K_{hsma} values had on the kinetics was simulated and measured, especially in the induction period in the experiment with the highest MA and the lowest 4-oxo-TEMPO concentrations. We also used the values of K_{dim} ,

K_i y K_h for homopolymerization of styrene reported by Saldívar et al.^[9] in the same conditions.

The K_{isma} value was considered the same value of their homologous K_i from styrene homopolymerization ($1 \times 10^{-8} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), this value gives excellent results, since it has not great influence in the development of induction period; however this supposition is based in the fact that hydrogen abstraction from dimer **8** is not significantly influenced by the MA moiety, due to stability of radical-dimer **9** is determined by the presence of the styrene in the same way as the dimer **4**.

The induction period and even the slope of the propagation stage (that would be mainly defined by K_p), respond at changes in K_{hsma} value, in the same way (at least the induction period) that at change in the k_{dsma} value, even though this value is already fixed (10^{-6}). Subsequently simulations give a value for $K_{dsma} = 9 \times 10^{-6} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $K_{hsma} = 10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Both values are higher than their corresponding for styrene, but this is in agreement with the electron-acceptor character of maleic anhydride, which would be the reason of the increase in the rate of these reactions. In the development of the simulations various values of K_p was probed, the final values proportionally increase with MA concentration, but these values were smaller than those corresponding to the S homopolymerization. The used values in the simulations are summarized in Table 2 for experiments with 0.01% of nitroxide.

*Table 2. Resume of kinetics constants used in the model.
These values are only available for experiments with 0.01% of nitroxide*

Kinetics constant	15 % MA wt.	10 % MA wt.	5 % MA wt.
	$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
K_{dim}	1.325×10^{-8}	1.325×10^{-8}	1.325×10^{-8}
K_{dsma}	9×10^{-6}	9×10^{-6}	9×10^{-6}
K_i	1×10^{-8}	1×10^{-8}	1×10^{-8}
K_{isma}	1×10^{-8}	1×10^{-8}	1×10^{-8}
$K_p^{a)}$	3.5×10^2	5×10^2	12×10^2
K_h	1	1	1 L
K_{hsma}	10	10	10
$K_t^{b)}$	1×10^8	1×10^8	1×10^8
K_d	7.58×10^6	7.58×10^6	7.58×10^6
K_a	$1.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$1.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$1.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

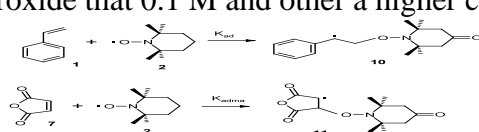
^{a)} For 0.1%N: $K_p = 4.5 \times 10^2$ (10% MA), 5×10^2 (10% MA) and 7×10^2 (15% MA)

^{b)} From styrene homopolymerization^[9]

A characteristic reduction of induction period was present in experiments with 0.1 and 1.0 % of 4-oxo-TEMPO, just as Saldívar-Guerra et al.^[9] mentioned it in the case of thermal homopolymerization of styrene. They attributed it at direct addition of nitroxide to styrene with a constant reaction $K_{ad} = 7 \times 10^{-7} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, at nitroxide concentrations larger than 0.05 M, in consequence we propose a homologous reaction in the copolymerization of S/MA, a direct attack against MA by nitroxide. When the period of severe retardation occurs, that new reaction was introduced in the general mechanism (Scheme 2). We performed a sensitive parameter analysis of K_{adma} constant. Changing this value from 1×10^{-3} to 9×10^{-3} and comparing the simulations with the experimental length of induction period K_{adma} is located in a value of $4 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

It is clear that various regimens of concentration of the monomers exist in the copolymerization of S/MA. Even in the case of S homopolymerization by NMRP, which is

a simple case, a model that only fitted with the experimental data at low concentration of nitroxide as 0.1 M was presented,^[10] thus two models was proposed, one in the regime of lower concentration of nitroxide that 0.1 M and other a higher concentration of nitroxide.



Scheme 2

In the experiment with 0.01% of nitroxide, our model has a good behavior in 5% MA and 15% MA series; the lines in the Figure 1 are the simulations. This is a first regime that include a concentration of nitroxide lower that 0.1% wt.. Including the modification made by addition of reactions in the scheme 2, the model fitted with the experimental data in the experiment with 0.1% wt. of nitroxide, this regime was simulated with success in all range of the MA concentrations (Figure 2, lines); in this regime $K_p = 4.5 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for experiment with 5% MA, $5 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for 10% MA and $7 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for 15% MA. With the last experimental series (1% nitroxide) a new regime begins where the model does not follow the tendency of all the experimental data.

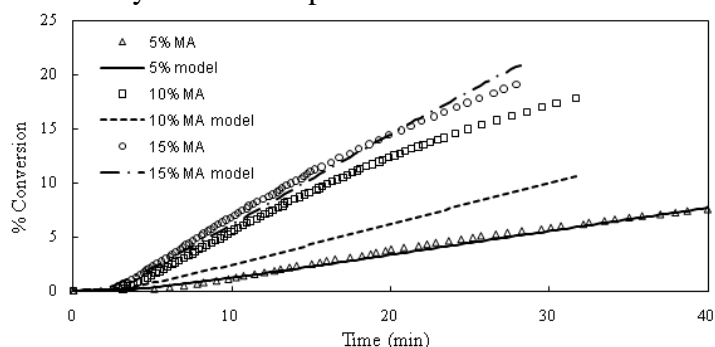


Figure 1. Experimental data and model prediction (scheme 1) for the length of the induction period as a function of the initial MA concentration in the thermal copolymerization of S/MA in bulk with 0.01% of nitroxide and 125° C

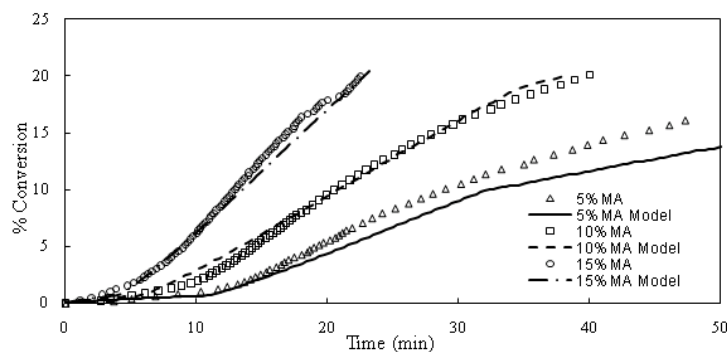


Figure 2. Simulations with model (lines) compared with the experimental data (points) for the length of the induction period as a function of the initial MA concentration in the thermal copolymerization of S/MA in bulk at 0.1% of nitroxide and 125° C. This model includes K_{ad} and K_{adma}

The model was modified in certain experimental series showing that different regimes that depend upon the nitroxide concentration exist. In the regime of very low concentration of nitroxide (<0.01% nitroxide wt.) the mainly source of propagating radicals will be the Mayo-type mechanism with a competing between the S homopolymerization and copolymerization with MA. With 0.1% nitroxide the model that includes the reactions from scheme 2, fitted with this MA and nitroxide concentrations and production of radical is modified, thus the scheme 2 begin to be important.

Conclusion

A detailed kinetic study of initial stage in the NMR autopolymerization of S/MA was presented for first time in a wide range of MA and nitroxide concentrations; comparison between simulations and experimental data by dilatometry leads two types of induction period, which length depend upon the MA concentration.

We developed a model that described the kinetics of NMR copolymerization of S/MA in the initial stage. From the experimental data and simulations with the kinetics of the scheme 1 and 2, a first-approach to the rate constant values for the proposed reactions have been obtained at 125°C: $k_{dsma} \approx 9 \times 10^{-6} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{isma} \approx 1 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_p \approx 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{hsma} \approx 10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $K_{adma} \approx 4 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. This model only works for moderate nitroxide concentration (ca. 0.1% wt.), it is necessary to improve the model to reproduce the experimental data in wide range of concentration regimes, which depend upon the nitroxide concentration. More experimental work is required to get a better understanding of the kinetic mechanisms of the NMR copolymerization of S/MA.

Acknowledges

Financial support from the National Council for Science and Technology of Mexico (CONACyT), through Project 58239 and 78798 is gratefully acknowledged. Josue Mota acknowledges the M. Sci. scholarships from CONACyT, and his present scholarships for PhD studies from CONACyT. Enrique Saldivar Guerra acknowledges support from CONACyT grant 2004-46048 .

References

- [1] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 1937, 59, 241.
- [2] F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* 1953. 75, 6133.
- [3] H. K. Hall, Jr., A. B. Padias, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2001, 39, 2069–2077
- [4] L. Ebersson, O. Persson, *Macromolecules*, 2000, 33, 2021-2029
- [5] Huisgen, R., *Acc. Chem. Res.*, 1977, 10(6), 199 –206.
- [6] T. Sato, M. Abe, T. Otsu, *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1981, A15(3), 367-379
- [7] J. Bonilla-Cruz, L. Caballero, M. Albores-Velasco, E. Saldívar-Guerra, J. Percino, V. Chapela. *Macromol. Symp.* 2007, 248, 132–140
- [8] M. J. Percino, V. M. Chapela, A. Jiménez, *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 94, 1662.
- [9] Saldívar-Guerra E., Bonilla J., Zacahua G., Albores-Velasco M.; *J. Polym. Sci., A. Polym. Chem.*, 2006, 44, 6962.
- [10] Devonport, W.; Michalak, L.; Malmström, E.; Mate, M.; Kurdi, B.; Hawker, C. J.; Barclay, G. C.; Sinta, R. *Macromolecules* 1997, 30, 1929–1934.

ESTUDIO TEÓRICO EXPERIMENTAL PRELIMINAR DEL PROCESO ISISA (ICE SEGREGATION INDUCED SELF-ASSEMBLY).

I. A. Quintero-Ortega¹, D. N. Robles-García², Z. Y. García-Carvajal¹ y G. Luna-Bárceñas¹

¹Cinvestav Querétaro, Libramiento Norponiente No. 2000, Fracc, Real de Juriquilla, Querétaro, Qro. 76230, México – iaqo@yahoo.com, zairag@hotmail.com, gluna@qro.cinvestav.mx,

²Instituto Tecnológico de Saltillo – diana_nrg@hotmail.com

Los scaffolds son usados tanto en el área de ingeniería de tejidos como en la liberación controlada de fármacos. Pueden ser preparados por diversas técnicas y dependiendo de la técnica se obtienen materiales con diferentes características. Un aspecto esencial para su diseño y preparación es que posean una estructura altamente porosa e interconectada. Los materiales más usados son los polímeros. Se pueden preparar scaffolds porosos por un proceso criogénico altamente versátil y biocompatible, el proceso ISISA (Ice-Segregation Induced Self-Assembly). El proceso consiste en el congelado unidireccional y posterior descongelado (por fusión o liofilización) de precursores de alto o bajo peso molecular que forman una solución, o sistemas coloidales en suspensión acuosa o inclusive un hidrogel. Este proceso, representa una tecnología novedosa ya que permite la preparación de scaffolds con una gran variedad de morfologías así como también con un excelente control estructural tanto en escala micro como nanométrica. Con este proceso se pueden preparar materiales inteligentes que pueden ser utilizados en una gran variedad de aplicaciones en el campo de la biotecnología y de la biomedicina. Se han hecho estudios experimentales para conocer el efecto de las variables del proceso en la morfología de las estructuras resultantes. Sin embargo, no se tiene aún un entendimiento completo del proceso.

Introducción

Los scaffolds, soportes tridimensionales o andamiajes, son usados tanto en el área de ingeniería de tejidos como en la liberación controlada de fármacos. Pueden ser preparados por diversas técnicas y dependiendo de la técnica se obtienen materiales con diferentes características. Algunas técnicas de preparación incluyen: procesado de fibras, separación de fases, moldeado en fundido, polimerización in situ, evaporación de disolvente y disolución de partículas, etc. Un aspecto esencial en su diseño y preparación es que posean una estructura altamente porosa e interconectada. Los materiales más usados son los polímeros. Se pueden preparar scaffolds porosos por un proceso criogénico altamente versátil y biocompatible, el proceso ISISA (Ice-Segregation Induced Self-Assembly).

El proceso ISISA, es un proceso criogénico que consiste en el congelado y posterior descongelado (por fusión o liofilización) de precursores de alto o bajo peso molecular que forman una solución, así como coloides e inclusive un hidrogel. Si tras el proceso de congelado tiene lugar una liofilización, se obtiene como resultado un criogel, cuyo nombre proviene del vocablo griego *kryos* que significa hielo. Los criogeles son estructuras macroporosas caracterizados por “paredes” de materia rodeando áreas vacías donde originalmente residían los cristales de hielo¹.

El proceso ISISA, representa una tecnología novedosa ya que permite la preparación de scaffolds con una gran variedad de morfologías así como también con un excelente control estructural tanto en escala micro como nanométrica. Con este proceso se pueden preparar materiales inteligentes que pueden ser utilizados en una gran variedad de aplicaciones en el campo de la biotecnología y de la biomedicina. Recientemente ha sido estudiado experimentalmente para conocer el efecto de las variables del proceso (velocidad de inmersión, principalmente) en la morfología de las estructuras resultantes¹. Sin embargo no ha sido estudiado desde el punto de vista teórico.

Sección Experimental

Se usó alcohol polivinílico (PVA) de *Sigma-Aldrich* ($M_w = 89.000-98000$ g/mol, grado de hidrólisis 99+%) y agua destilada. Se preparó una solución de PVA al 7.8% w/v, añadiendo los gramos necesarios de PVA a 25 ml de agua destilada. La solución se metió a un Horno Felisa a una temperatura de 90°C por un tiempo de 30 minutos, se agitó por 10 minutos y se regresó de nuevo al horno. El proceso se repitió hasta solubilidad completa. Se tomaron muestras en jeringas de insulina de 1ml, se congelaron en nitrógeno líquido mediante inmersión controlada y se colocaron en un liofilizador *Labconco* modelo *FreeZone4.5* hasta sequedad.

Para obtener imágenes mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), cada jeringa se seccionó en 4 partes; se bañó la superficie de estas muestras con oro en un Sputering Plasma Scinces Inc. a un voltaje de 0.3Kv, un vacío de 30 millitorr, se le agrego 5 libras de presión de Argón para ser ajustado a 125 millitorr y se dejó 3 minutos.

En la sesión de SEM se trabajó a alto vacío, con un voltaje de 30 kv.

Resultados y Discusión

Para conocer el efecto que tiene la longitud de la jeringa inmersa en el nitrógeno líquido sobre la morfología del producto obtenido, se realizaron 5 pruebas con diferentes condiciones de congelamiento de las jeringas, observando la velocidad con la que el frente de congelamiento avanzaba. En la prueba 1, la jeringa queda a penas tocando el nitrógeno líquido. En la prueba 2 se introduce la jeringa en el nitrógeno líquido hasta la unidad marcada como 50 en la jeringa. En la prueba 3, el nitrógeno quedo entre las unidades 20 y 30, en la prueba 4 se dejó entre el 0 y 10 y en la última prueba la jeringa se introdujo completamente dentro del dewar pero sin tocar el nitrógeno líquido. Cabe mencionar que en las pruebas anteriores (1 a 4) la jeringa estuvo en contacto con el ambiente a una temperatura aproximada de 25° C. A continuación se presenta una tabla con las velocidades observadas en cada una de las muestras y una representación esquemática de las pruebas realizadas.

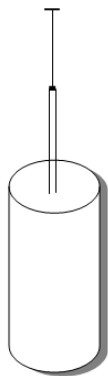


Figura 1. Representación de las pruebas 1 a 4

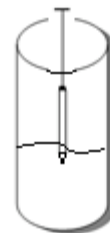
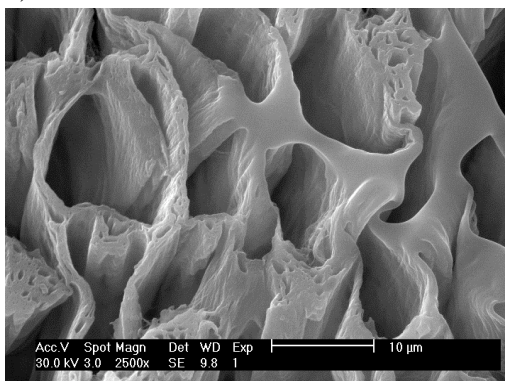


Figura 2. Representación esquemática de la Prueba 5

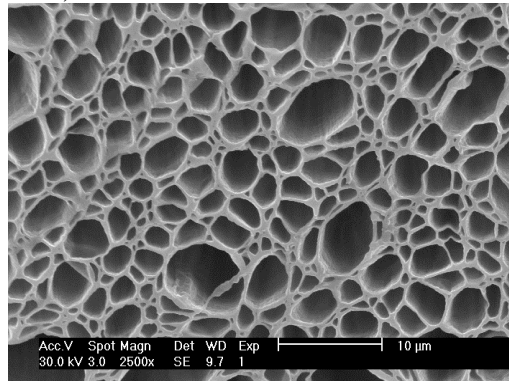
Tabla 1. Rapidez de avance del frente de congelamiento a diferentes distancias de inmersión en la preparación de criogeles de PVA por la tecnología ISISA

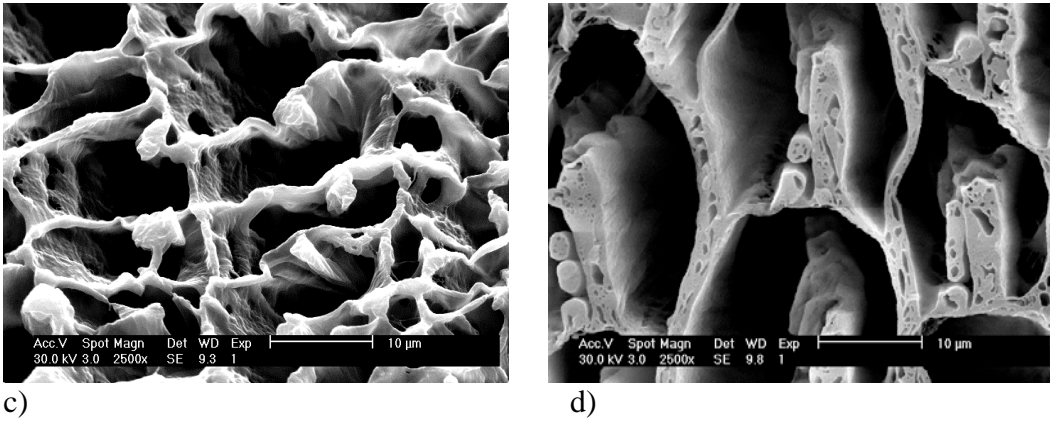
Distancia (unidades)	Avance del frente Prueba 1 (cm/s)	Avance del frente Prueba 2 (cm/s)	Avance del frente Prueba 3 (cm/s)	Avance del frente Prueba 4 (cm/s)	Avance del frente Prueba 5 (cm/s)
0	0	_____	_____	0	0.0300
10	0.0333	_____	_____	0.0750	0.0188
20	0.0023	_____	0	0.0140	0.0214
30	0.0010	_____	0.0429	0.0091	0.0333
40	0.0007	_____	0.0333	0.0042	0.0429
50	0.0006	0	0.0097	0.0014	0.0343
60	0.0006	0.0545	0.0054	0.0018	0.0200
70	0.0005	0.0085	0.0032	0.0003	0.0333
80	0.0008	0.0071	0.0015	0.0008	0.0171
90	0.0002	0.0031	0.0005	0.0007	0.0130
100	0.0018	0.0020	0.0005	0.0003	0.0300
TOTAL	0.0003	0.0005	0.0003	0.0002	0.0188

a)



b)





c) d)
Figura 1. Micrografías de la prueba 1: a) parte baja corte transversal de la jeringa b) Región de 30 a 60 unidades corte transversal de la jeringa c) 70 a 100 unidades d) Parte alta corte transversal de la jeringa

Las muestras obtenidas con la prueba 1 fueron analizadas a diferentes posiciones de la jeringa por lo que podemos observar cual es la relación que existe entre la velocidad del frente de congelamiento y las estructuras que se obtienen. Entre menor es la rapidez con que avanza el frente de congelamiento se puede apreciar un mayor tamaño de poro, cambiando de 17 µm en la parte de alta de la jeringa a un tamaño promedio de 27 µm en la parte cercana al embolo, siendo esta última la menor velocidad registrada.

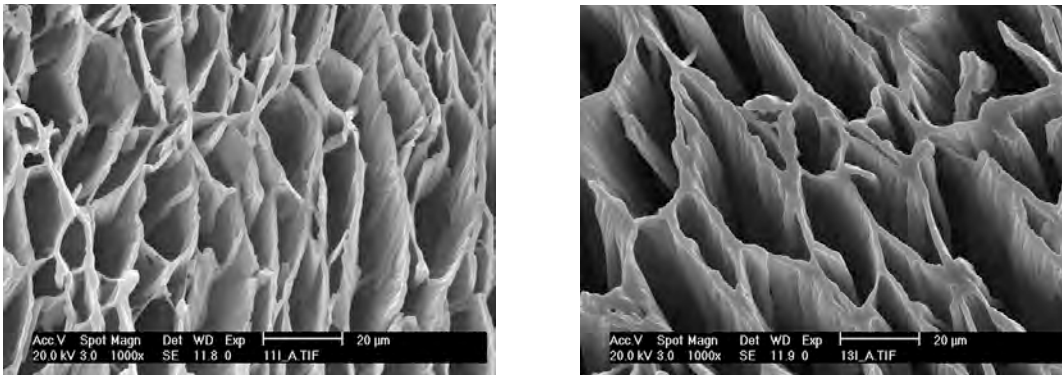


Figura 2. Micrografía de la Parte Alta de la jeringa corte transversal: a) Prueba 2, b) Prueba 3

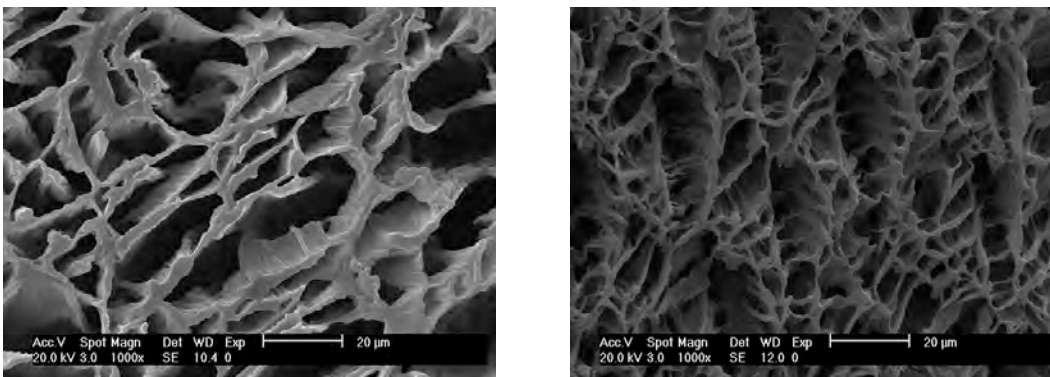


Figura 3. Micrografía de la parte alta de la jeringa: a) Prueba 4, b) Prueba 5

Ya que la parte donde los poros son más grandes y homogéneos es la parte cerca del embolo se hicieron micrografías de esta área para las pruebas restantes. De la tabla de velocidades podemos ver que entre mayor longitud de la jeringa este inmersa en el nitrógeno líquido el frente de congelamiento se desplazará con mayor rapidez, esto debido a que hay una mayor área en contacto con el nitrógeno. La rapidez de avance del frente influye en la morfología como se puede apreciar en las micrografías de las figuras 2 y 3. El inciso b de la figura 3, nos muestra la micrografía de la parte alta de una jeringa que se congelo dentro del dewar sin estar inmersa en el nitrógeno líquido, la estructura obtenida es muy desorganizada con poros pequeños y no es de sorprender que fue en la que el frente de congelamiento avanzo de manera más rápida. Los cambios en las morfologías obtenidas están relacionados no solo con la rapidez de avance del frente de congelamiento sino también con el perfil de temperaturas que hay en la jeringa.

Conclusiones

Se prepararon criogeles de PVA al 7.8% (w/v) a diferentes condiciones de congelamiento y se logró establecer la relación que existe entre la longitud de inmersión de la jeringa en el nitrógeno líquido y la morfología del producto final, se puede ver una relación directa entre la velocidad a la que avanza el frente de congelamiento y la estructura, teniéndose un punto intermedio, ya que si es demasiado rápida como en el caso de la prueba 5, se obtendrán estructuras no homogéneas y con poros muy pequeños. A pesar de ser un metodología muy versátil aún no se entiende por completo el proceso, por lo que es importante el desarrollar un modelo que nos ayude a predecir los perfiles de temperatura a lo largo de la jeringa, ya que las estructuras finales no sólo dependen de la rapidez de avance del frente de congelamiento sino también de dicho perfil.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo otorgado por el CONACYT a través de los proyectos 58239 y 78798; así como las becas de posdoctorado de Iraís Quintero y Zaira García.

Referencias

1. M. C. Gutierrez; M. L. Ferrer; F. del Monte *Chem. Mater.* 2008, 20, 634.

GELIFICACIÓN IÓNICA DE PECTINA DE BAJO GRADO DE ESTERIFICACIÓN EXTRAÍDA DE GARBANZO

²Urias-Orona, V., ²Lizardi-Mendoza, J., ²Carvajal-Millán, E.,
²Martínez-López, A.L., ¹Rascón-Chu, A.

Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, A.C. Carretera a la Victoria Km 0.6, Hermosillo, Sonora, México. ¹DTOAV-arascon@ciad.mx; ¹Laboratorio de Biopolímeros, DTAOA - jlizardi@ciad.mx, ecarvajal@ciad.mx, almartinez@ciad.mx;

Se extrajo pectina de cascarilla de garbanzo por medio de un proceso ácido utilizando ácido cítrico. La pectina extraída presentó un 67% de ácido galacturónico, un 33% de azúcares neutros, un grado de esterificación del 41%, una viscosidad intrínseca de 374 mL/g y un peso molecular de 670 kDa. El comportamiento de gelificación fue estudiado por medio de reología dinámica oscilatoria de baja deformación utilizando dos relaciones molares $RM=[Ca^{2+}]/[pectina]$ ($RM = 0.67$ y 1.0) y una concentración fija de pectina (10 g/L). La evolución del módulo de almacenamiento (G') y del módulo de pérdida (G'') en función del tiempo reveló la formación de un gel. El tiempo de gelificación de la pectina (T_g) disminuyó de 9 a 2 minutos y el valor de G' en los geles aumentó de 12 a 30 Pa cuando la RM cambió de 0.67 a 1.0. La gelificación de pectina de bajo grado de esterificación extraída de cascarilla de garbanzo no había sido reportada anteriormente. Los resultados sugieren un gran potencial de aplicación de esta pectina como agente texturizante y agente de encapsulación.

Introducción

El garbanzo (*Cicer arietinum* L.) se cultiva en forma importante en algunos estados del norte de la República Mexicana. Este grano constituye una buena fuente de energía y proteínas y representa un suministro importante de algunas vitaminas y minerales. Sin embargo, el garbanzo posee atributos indeseables (largos tiempos de cocción, inhibidores enzimáticos, polifenoles, fitatos) que deben ser reducidos o eliminados antes de su consumo. Así, el 80% de la producción nacional de garbanzo se destina a la exportación y sólo el 20% restante se utiliza en nuestro país como garbanzo de rezaga, destinándolo para la alimentación animal. El garbanzo presenta un alto contenido de polisacáridos tanto de reserva (almidón) como estructurales (pectinas, celulosa, entre otros). La pectina agrupa a una familia de heteropolisacáridos complejos constituidos por homogalacturonanos y ramnogalacturonanos con ramificaciones de L-arabinosa, D-galactosa y D-xilosa (Voragen *et al.*, 1995). Las pectinas son capaces de formar geles pero su mecanismo de gelificación depende de su grado de esterificación. Las pectinas con más del 50% de sus grupos carboxilos sustituidos con grupos metoxilo son consideradas pectinas de alto metoxilo. Este tipo de pectina gelifica en presencia de alta concentración de azúcar como la sacarosa y un pH bajo (2-3). Las pectinas con menos del 50% de metoxilación gelifican por interacción con iones divalentes como el calcio formando la estructura 'caja de huevo' (Willats *et al.*, 2006). Las pectinas son ampliamente utilizadas en productos alimenticios ya que sus propiedades viscoelásticas permiten su uso como agente gelificante y estabilizante (Thakar *et al.*, 1997). Este trabajo de investigación se enfoca a la extracción de pectina de cascarilla

del garbanzo, la evaluación de su composición, sus características físico-químicas, su capacidad de gelificación y las principales características reológicas del gel.

Sección Experimental

Materiales

Se utilizó garbanzo de la variedad Mocerito-88 donado por el INIFAP-CEVACU, Unidad Culiacán, Sinaloa.

Extracción de pectina de la cascarilla de garbanzo

La extracción se realizó utilizando 30 g de cascarilla de garbanzo, se adicionó agua en una proporción 1:3, recibió tratamiento enzimático (α -amilasa termoresistente) y se mantuvo en ebullición por 30 min y agitación a pH neutro, se enfrió y bajo el pH a 5, se agregó amiloglucosidasa a temperatura de 60°C durante 2 h, con una ligera agitación. Después se enfrió y subió el pH a 7 se agregó pronasa a temperatura ambiente y se dejó en reposo durante toda la noche. Se procedió a realizar una hidrólisis con HCl 0.5 N durante una hora a 80°C con agitación, se enfrió y se recuperó el sobrenadante mediante una centrifugación a 10 000 rpm y filtración al vacío, la hidrólisis se realizó por duplicado. Se juntaron los extractos y subió el pH a 3.5. Para recuperar la pectina se adicionó alcohol etílico al 80% (v/v).

Caracterización de la pectina

La determinación de azúcares se llevó a cabo por cromatografía líquida de alta resolución (Varian 9012) y un detector de índice de refracción (Varian Star 9040). Se utilizó una columna Metacarp, una fase móvil de H₂SO₄ 5 mM, un flujo 0.6mL/min y temperatura de 50°C (Vanstenkisten *et al.*, 2004). La distribución del peso molecular se determinó por cromatografía líquida de alta resolución de acuerdo a Carvajal-Millán *et al.*, 2006. El grado de metoxilación, se determinó mediante el método establecido por Cardoso *et al.* (2003).

Gelificación

La pectina al 1% fue disuelta en agua Millipore, al igual que la solución de Ca(OH)₂ al 1%. Después de la preparación de la muestra se agregó el Ca(OH)₂ alcanzando un pH 11.

Reología

Las mediciones se llevaron a cabo en un Reómetro dinámico AR 1500ex (Carvajal-Millán *et al.*, 2006), se preparó la solución de pectina al 1%, adicionando Ca(OH)₂ al 1% (marca Fluka) para la formación del gel y vaciando rápidamente en el reómetro para evitar la gelificación, con el fin de poder obtener el tiempo de gelificación (tg), mediante el cruce de los módulos de elasticidad (G'') y viscosidad (G'). Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente, con una deformación del 2-2.5% y una frecuencia de 0.25 Hz.

Resultados y Discusiones

El rendimiento de la pectina extraída a partir de la cascarilla del garbanzo fue del 6% (peso seco de pectina/peso seco de cascarilla de garbanzo). Este valor se encuentra ligeramente por debajo de lo reportado para algunas de las principales fuentes de extracción de pectina como lo son la remolacha y el girasol (10-20%) (Yapo *et al.*, 2007).

En la Tabla 1 se presenta composición de la pectina de garbanzo, la cual contiene un 67% de ácido galacturónico y contenidos menores de otros azúcares. La pectina obtenida es de bajo metoxilo (41%) y presenta una viscosidad intrínseca de 374 ml/g y un peso molecular de 670 KDa.

La pectina de garbanzo formó geles en presencia de calcio. Las evaluaciones reológicas realizadas nos indican que la concentración de calcio disponible para la formación del gel tiene un efecto en el tiempo de gelificación (Tg) del sistema (Figura 1). A medida que la concentración de calcio aumenta, el Tg disminuye. El calcio presente en el medio une las cadenas de ácido galacturónico al interaccionar con los grupos carboxilos ionizados, de esta manera, al haber calcio suficiente en la solución de pectina, la gelificación es más rápida. En la Figura 2 se presenta el efecto de la concentración de calcio sobre la elasticidad del gel de pectina, observándose como a medida que la concentración de Ca⁺² va aumentando, la elasticidad del gel aumenta proporcionalmente.

Tabla 1. Composición de la pectina de cascarilla de garbanzo

Ácido galacturónico	67.0 ± 0.4
Arabinosa	7.7 ± 0.3
Galactosa	12.3 ± 0.5
Glucosa	1.6 ± 0.2
Xilosa	0.4 ± 0.1
Manosa	0.6 ± 0.1
Ramnosa	10.4 ± 0.7
Resultados en g/100g pectina. Media de triplicados.	

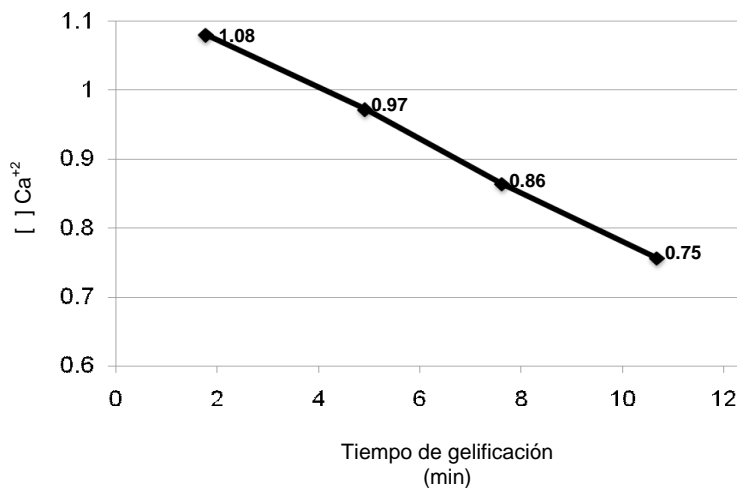


Figura 1. Efecto del calcio en el tiempo de gelificación de la pectina de cascarilla de garbanzo (Tg).

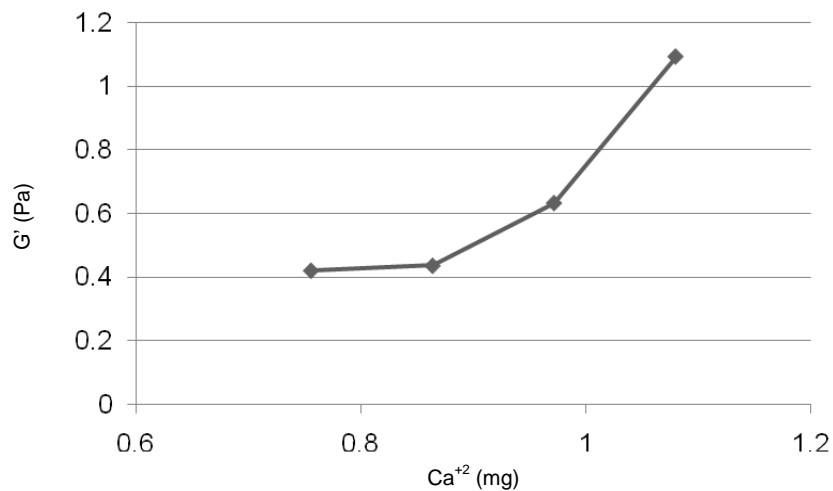


Figura 2. Efecto de la concentración de calcio en la elasticidad del gel de pectina de cascarilla de garbanzo.

Conclusiones

La pectina extraída de la cascarilla de garbanzo presenta características de viscosidad y gelificación interesantes para la industria alimenticia, así como en la industria farmacéutica para la encapsulación de moléculas con actividad biológica.

Agradecimientos

Los autores agradecen la participación de la Dra. Valérie Micard de la École Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier, Francia en este trabajo de investigación, el cual forma parte del proyecto SAGARPA/CONACYT 48735.

Referencias

- A.G.J. Voragen; W. Pilnik; J.F. Thibault; M.A. Axelos; C.M. Renard in *Food polysaccharides*. A. M. Stephen, Ed. Marcel Dekker. New York. 1995. pp. 287-339.
- B.M. Yapó; C. Robert; I. Etienne; B. Wathelet; M. Paquot. *Food Chemistry*. 2007,100, 1356.
- B.R. Thakar; R.K. Singh; A.K. Handa. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 1997, 37, 47.
- E. Carvajal-Millán; S. Guilbert; J.L. Doublier; V. Micard. *Food Hydrocolloids*. 2006, 20:53.
- E. Vansteenkiste; C. Babot; X. Rouau; V. Micard. *Food Hydrocolloids*, 2004, 18, 557.
- S.M. Cardoso; M.A. Coimbra; J.A. Lopes da Silva. *Food Hydrocolloids*. 2003, 17, 801.
- W.G.T. Willats; J. Paul Knox, J.D. Mikkelsen. *Trends in Food Science & Technology*. 2006, 17, 97.

GELES COVALENTES DE ARABINOXILANOS DE MAÍZ INDUCIDOS POR UNA LACASA: CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS Y ESTRUCTURALES

C. Berlanga-Reyes¹, J. Lizardi-Mendoza¹, E. Carvajal-Millán¹,
A.L. Martínez-López¹, A. Rascón-Chu²

Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, A.C. Carretera a la Victoria Km 0.6, Hermosillo, Sonora, México. ¹Laboratorio de Biopolímeros, DTAOA - cberlanga@estudiantes.ciad.mx, jlizardi@ciad.mx, ecarvajal@ciad.mx, almartinez@ciad.mx; ²DTOAV-arascon@ciad.mx

El propósito de este estudio fue evaluar la capacidad de gelificación de los arabinosilanos (AX) ferulados extraídos de pericarpio de maíz y estudiar las características reológicas y estructurales de los geles. La gelificación de los AX se llevó a cabo por vía enzimática utilizando una lacasa. Los geles de AX al 2.5 % (p/v) presentaron un contenido de uniones covalentes (dímeros, di-AF y trímeros, tri-AF) de ácido ferúlico de 0.03 y 0.015 $\mu\text{g}/\text{mg}$ AX respectivamente, y un módulo de almacenamiento (G') de 11 Pa. Al aumentar la concentración de AX en el gel a 3.5 % (p/v) el contenido en di-AF y tri-AF no cambió a pesar de que el valor de G' del gel incrementó a 20 Pa. La estructura del gel también cambió al aumentar la concentración de AX. El valor de la distancia entre dos puntos de unión (M_c), la densidad de puntos de unión (ρ_c) y el tamaño de poro (ξ) en el gel de AX al 2.5 % (p/v) fue de 31×10^3 g/mol, 49×10^{-6} mol/cm³ y 80 nm, respectivamente. En el gel de AX al 3.5 % (p/v) los valores de M_c , ρ_c y ξ fue de 20×10^3 g/mol, 75×10^{-6} mol/cm³ y 48 nm, respectivamente. Este resultado podría ser atribuido a la formación de estructuras de unión de ácido ferúlico aún no conocidas y/o a una mayor contribución de las interacciones físicas entre las cadenas de AX a la estructura del gel de AX.

Introducción

El maíz es uno de los productos agrícolas más importantes en México, ya que constituye la base de diversos productos alimenticios típicos de la dieta mexicana. El maíz tiene un alto contenido en fibra, especialmente el pericarpio donde este componente representa el 40%. La fibra del pericarpio de maíz está constituida por lignina, celulosa y hemicelulosa como los AX (Saulnier *et al.*, 1995; Carvajal-Millán *et al.*, 2007). Los AX son polisacáridos que constituyen una parte estructural de la pared celular de cereales. Estos polisacáridos están formados por una cadena lineal de xilosas unidas en $\beta(1-4)$ con ramificaciones de arabinosa en $\alpha(1-6)$ (Izydorczyk y Biliaderis, 1995). Ciertos AX tienen la particularidad de contener ácido ferúlico (ácido 3-metoxi, 4 hidroxicinámico) esterificado a algunas arabinosas, por lo cual son llamados AX ferulados (Smith y Hartley, 1983). La presencia de ácido ferúlico confiere a los AX la capacidad de formar geles covalentes mediante la oxidación por agentes enzimáticos como las lacasas y peroxidases. Esta oxidación resulta en la formación de dímeros y trímeros de ácido ferúlico que permiten unir las cadenas de polisacárido entre sí formando un gel tridimensional acuoso (Geissman y Neukom, 1973; Izydorczyk *et al.*, 1990). Los geles de AX presentan características interesantes: son neutros, sin color ni olor y debido a su naturaleza covalente, no son afectados por cambios de temperatura, fuerza iónica o pH (Izydorczyk y Biliaderis, 1995). Estas características les confieren un gran potencial de aplicación en la industria alimenticia como agentes de encapsulación y liberación controlada de enzimas, aditivos, aromas, vitaminas y conservadores, entre otros (Carvajal-Millán *et al.*, 2005a,b). El uso de AX en la industria alimenticia no es común ya que las fuentes comerciales de este polisacárido no son abundantes y su precio es elevado. Lo anterior se debe, por un lado, al alto costo de los procesos de extracción utilizados, y por

otro, a que generalmente se extraen solamente los AX solubles en agua contenidos en cantidades pequeñas en el endospermo de cereales como el trigo, el centeno y la cebada. Recientemente, Carvajal-Millán *et al.*, (2007) reportaron un método de extracción de AX ferulados de pericarpio de maíz con capacidad de formar geles covalentes bajo la acción de la lacasa. Estos geles presentan una firmeza mayor a la reportada para geles de AX extraídos de endospermo de trigo o centeno, lo cual los convierte en un candidato interesante para la encapsulación de biomoléculas. El objetivo de este capítulo de la tesis fue caracterizar los geles de AX ferulados de pericarpio de maíz desde el punto de vista reológico y estructural.

Sección Experimental

Materiales. Los AX de maíz se obtuvieron y caracterizaron de acuerdo a Carvajal-Millán *et al.* (2007), presentando una relación A/X de 0.85, un peso molecular de 70 kDa, una $[\eta]$ de 2.10 dL/g y un contenido en ácido ferúlico de 0.34 μ g/mg AX. Como agente de gelificación se utilizó la enzima lacasa comercial (oxidoreductasa, E.C. 1.10.3.2) de *Trametes versicolor*. Todos los productos químicos fueron obtenidos de Sigma Chemical Co. (St. Louis, MO, E.U.A.).

Gelificación de los AX. Se prepararon soluciones de AX de maíz al 2.5 y 3.5 % (p/v) en una solución reguladora citrato-fosfato 0.5 M a pH 5. Debido a la alta viscosidad de los AX, no fue posible utilizar concentraciones superiores al 3.5% (p/v) de polisacárido para estudiar su gelificación. Por otra parte, a concentraciones de AX inferiores al 2.5% (p/v) el tiempo de gelificación es muy largo (> 8 horas). De esta manera, las concentraciones de AX en este estudio se delimitaron a 2.5 y 3.5 % (p/v). Se utilizaron 2 unidades de enzima por mg de AX, de acuerdo a lo reportado anteriormente por Carvajal-Millán *et al.* (2005a). El tiempo de formación del gel de AX fue de 6 h a 25°C.

Contenido de ácido ferúlico, sus dímeros y trímeros. Se realizó mediante cromatografía líquida de alta resolución en fase reversa (RP-CLAR). Los compuestos fenólicos fueron extraídos mediante saponificación controlada y recuperación en éter de acuerdo a Vansteenkiste *et al.*, (2004). A 0.5 ml de gel de AX se agregó 1 ml de NaOH 1 N en una atmósfera enriquecida con argón y se incubaron por 2 h en la oscuridad a 35°C. Posteriormente se añadieron 10 μ g de ácido 3,4,5-trimetoxi-trans-cinámico (TMCA) como estándar interno y se ajustó el pH a 2.0 \pm 0.2 con HCL 4N. Los fenoles se extrajeron dos veces con éter dietílico y se evaporaron a 30°C en presencia de argón. El extracto seco se recuperó en 0.50 ml de una mezcla metanol/agua/ácido acético (40/59/01), se filtró (0.45 μ m) e inyectó (20 μ l) en una columna Supelcosil LC-18-DB (250 \times 4.6 mm, Supelco, Inc., Bellefont, PA). La temperatura de la columna fue de 35°C y se utilizó una elución isocrática con una fase móvil metanol/agua/ácido acético (40/59/01) a 0.6 ml/min. El equipo utilizado fue un Waters 996 (Millipore Co., Milford, MA) equipado con un detector de arreglos de diodos. La detección se realizó a 320 nm. Se utilizaron los factores de respuesta determinados por Saulnier *et al.*, (1999) y Rouau *et al.*, (2003). Debido a que los estándares de los dímeros y trímeros de ácido ferúlico no están disponibles comercialmente, estas determinaciones las realizó el grupo de trabajo de la Dra. Valérie Micard en la École Nationale Supérieure Agronomique en Montpellier, Francia.

Reología dinámica de baja deformación. Las mediciones reológicas se llevaron a cabo utilizando un reómetro dinámico de baja deformación (AR-1500ex, TA Instruments, U.S.A.) de acuerdo a Vansteenkiste *et al.*, (2004). La cinética de gelificación de los AX se registró durante 6 h a 25°C. Las mediciones se realizaron a 0.25 Hz y 5% de deformación.

Se realizó un barrido de deformación del gel observándose que la región de comportamiento lineal está entre el 1.5 y el 10% de deformación. El espectro de frecuencia del gel se obtuvo entre 0.1 y 10 Hz a 5% de deformación a 25°C.

Estructura del gel. Para determinar los parámetros estructurales del gel de AX se utilizó el método de retención de agua al equilibrio reportado por Carvajal-Millán *et al.*, (2005b). Se utilizaron 4.5 ml de azida de sodio al 0.02 % (p/v) como líquido de inmersión para evitar el crecimiento microbiano durante las pruebas. La retención de agua al equilibrio se calculó de acuerdo a la ecuación: $q = (p_s - p_{AX}) / p_{AX}$ donde p_s es el peso de los geles al equilibrio y p_{AX} es el peso de AX en el gel (Carvajal-Millán *et al.*, 2005b). A partir de las pruebas de retención de agua al equilibrio y en base a la teoría termodinámica de Flory-Rehner modificada por Peppas y Merrill (1976) para geles formados en solución, se determinaron los siguientes parámetros estructurales: peso molecular entre dos puntos de unión (M_c), densidad de puntos de unión (ρ_c) y tamaño de poro del gel (ξ) según Carvajal-Millán *et al.*, (2005b).

Análisis estadístico. Las determinaciones químicas y las pruebas de retención de agua al equilibrio se hicieron por duplicado, el coeficiente de variación fue menor al 5 y 10 %, respectivamente. Las mediciones reológicas fueron realizadas por triplicado y el coeficiente de variación fue menor al 8%. Todos los resultados son expresados con valores de medias.

Resultados y Discusión

Gelificación de los AX. La formación de los geles al 2.5 y 3.5 % de AX (p/v) fue estudiada mediante reología dinámica de baja deformación. Las soluciones de AX mostraron un aumento en el módulo elástico (G') en función del tiempo hasta alcanzar un *pseudo plateau*. Para ambas concentraciones de AX estudiadas, los valores de G' fueron iguales a los del módulo viscoso (G'') con tan delta (G''/G') igual a uno, a los 13.6 min. Este valor de tiempo de gelificación (tg) es menor al reportado en AX de trigo al 2% (w/v), en los cuales tg varía entre 20 y 25 minutos (Carvajal-Millán *et al.*, 2005a). Lo anterior podría ser explicado en base al menor peso molecular de los AX de maíz utilizados en este estudio (270 kDa) respecto a los AX de trigo (400-600 kDa). Este mayor peso molecular en los AX de trigo forma soluciones de AX mas viscosas retardando la acción de la lacasa, lo que se ve reflejado en una fase inicial de poco incremento en G' , lo cual no se observa en los AX de maíz utilizados en el presente estudio. Por otra parte, los AX de trigo presentan un mayor contenido en ácido ferúlico (1.6-2.3 μ g/mg AX) (Carvajal-Millán *et al.*, 2006) respecto a los AX de maíz (0.3 μ g/mg AX), por lo tanto esto podría indicar que la etapa inicial de gelificación de los AX de maíz esta mayormente determinada por la longitud de las cadenas que por el contenido de ácido ferúlico. Sin embargo, se requieren estudios más específicos encaminados a elucidar el mecanismo de gelificación de la molécula para poder explicar este comportamiento con mayores fundamentos. Los valores de G' al final del experimento fueron de 11 y 20 Pa para los geles al 2.5 y 3.5 % (p/v) en AX, respectivamente (Figura 1a,b). Los espectros mecánicos de los geles después de 6 horas a 25°C se muestran en la Figura 2a,b. Estos espectros son típicos de geles con los valores de G' lineales e independientes de la frecuencia de deformación y los valores de G'' mucho más pequeños y dependientes de la frecuencia (Doublier y Cuvelier, 1996). Este comportamiento es similar al reportado anteriormente para AX de trigo gelificados con lacasa o el sistema peroxidasa/H₂O₂ (Izydorczyk y Biliaderis, 1995; Dervilly-Pinel *et al.*, 2001; Vansteenkiste *et al.*, 2004; Carvajal-Millán *et al.*, 2005a). Los valores de tan delta (G''/G') calculados a 0.25 Hz fueron 0.02 y 0.01 para los geles de AX al 2.5 y 3.5 % (p/v),

Tabla 1. Características estructurales de los geles de AX de maíz a distintas concentraciones

respectivamente, indicando la presencia de un sistema elástico (Ross-Murphy, 1984). La pequeña disminución en el valor de tan delta en el gel de AX a 3.5 % (p/v) indica una menor contribución viscosa a la estructura del gel (Doubliey y Cuvelier, 1996). Los barridos de deformación de los geles después de 6 horas a 25°C se observan en la Figura 3a,b. Estos barridos muestran que al 5% de deformación, valor seleccionado para realizar las mediciones reológicas en este estudio, los geles presentan valores de G' y G'' lineales.

Contenido de uniones covalentes en el gel de AX. Al final de la gelificación, el 73% del ácido ferúlico inicialmente presente en los AX fue oxidado mientras que solamente el 12% fue recuperado como di-AF y tri-AF. De hecho, el contenido en di-AF y tri-AF en los AX no aumentó después de la gelificación inducida por la lacasa, sus valores más bien disminuyeron de 0.77 a 0.03 y de 0.390 a 0.015 $\mu\text{g}/\text{mg}$ AX, respectivamente. En un estudio previo, Lapierre *et al.*, (2001) reportaron un contenido similar en di-AF en AX de maíz, el cual tampoco aumentó después de ser gelificado, por una peroxidasa a pesar de que el contenido en ácido ferúlico disminuyó. Esta disminución en los valores de ácido ferúlico sin la formación proporcional de di-AF y tri-AF ha sido también reportada en geles de AX de trigo inducidos por lacasa (Vansteenkisten *et al.*, 2004; Carvajal-Millán *et al.*, 2005a,b; 2006). Este resultado ha sido atribuido a la formación de estructuras de unión de ácido ferúlico (formas isoméricas de di-AF, tri-AF o superiores) aunque no se tienen los estándares para cuantificarlos y/o a una mayor contribución de las interacciones físicas entre las cadenas de AX a la estructura del gel de AX. Las estructuras isoméricas de di-AF detectadas en los geles de AX fueron el 5-5' y el 8-O-4' a porcentajes de 50%, las cuales son distintas a las presentes en los AX antes de ser gelificados (16, 21 y 63 % para los isómeros 8-5', 8-O-4' y 5-5', respectivamente). Lapierre *et al.* (2001), reportaron que el perfil de di-AF en AX de maíz no fue alterado después de la gelificación con peroxidasa, siendo el isómero 8-8' la estructura predominante. Lo anterior sugiere que la gelificación inducida con distintas enzimas o bien las diferencias estructurales en diversas fuentes de AX conduce a la formación de diferentes isómeros de di-AF en los geles de AX. Sin embargo, se requieren mayores estudios para explicar este comportamiento.

Estructura del gel de AX. La retención de agua de los geles de AX al 2.5 y 3.5 % (p/v) en función del tiempo fue estudiada durante 24 h a 25 °C y se alcanzó entre las 14 y 16 h (variación en el peso del gel menor al 3%). La fracción de agua en el gel al equilibrio fue de 82 y 20 g agua/g AX para los geles de AX al 2.5 y 3.5 % (p/v), respectivamente. Este valor es menor al reportado para geles de AX de trigo al 2% (230 g agua/g AX) (Carvajal-Millán *et al.*, 2006) y 1.5 % (108 g agua/g AX) (Izydorczyk y Biliaderis 1995). Lo anterior podría atribuirse a la existencia de una red tridimensional más compacta en el gel de AX de pericarpio de maíz. A partir de los datos de retención de agua al equilibrio fueron obtenidos algunos parámetros estructurales (M_c , ρ_c y ξ) del gel de AX de maíz a las dos concentraciones evaluadas (Tabla 1). Los valores de M_c , ρ_c y ξ en el gel de AX a 2.5 % (p/v) fueron de 31×10^3 g/mol, 49×10^{-6} mol/cm³ y 80 nm, respectivamente, mientras que en el gel al 3.5 % (p/v) en AX fueron de 20×10^3 g/mol, 75×10^{-6} mol/cm³ y 48 nm. Los valores de M_c y ξ encontrados en este estudio fueron menores a los reportados por Carvajal-Millán *et al.* (2006) para geles de AX de trigo (119×10^3 g/mol y 201 nm, respectivamente) mientras que el valor de ρ_c fue mayor (14×10^{-6} mol/cm³), lo cual confirma la existencia de un gel con una estructura más compacta.

di-FA ($\mu\text{g}/\text{mg AX}$)	0.029 ± 0.001	0.030 ± 0.001
tri-FA ($\mu\text{g}/\text{mg AX}$)	0.014 ± 0.001	0.013 ± 0.001
ξ (nm)	80 ± 1.0	48 ± 1.0
$M_c \times 10^{-3}$ (g/mol)	31 ± 2.8	20 ± 3.2
$\rho_c \times 10^{-6}$ (mol/cm ³)	49 ± 0.4	75 ± 1.2

Todos los resultados fueron obtenidos por duplicado

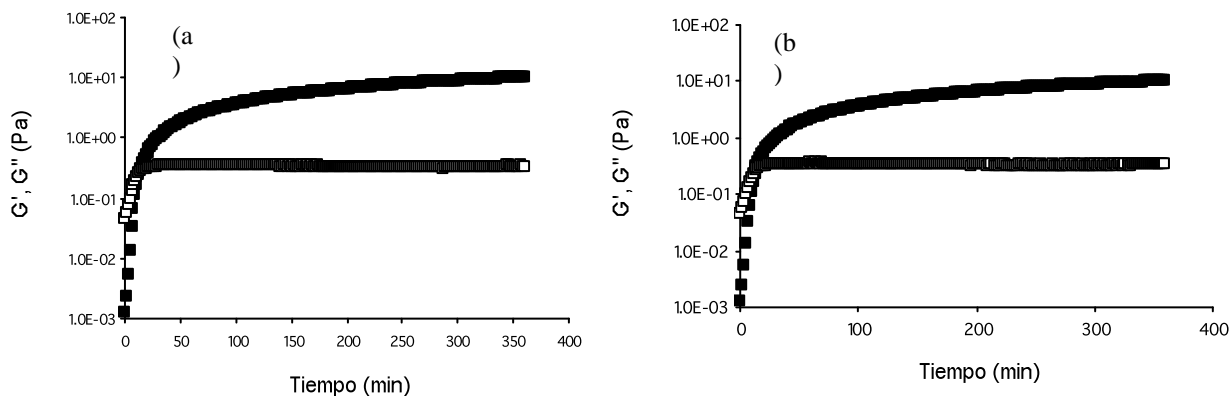


Figura 1. Cambios en la elasticidad (G' ■) y la viscosidad (G'' □) de una solución de AX (a) al 2.5 % (p/v) y (b) al 3.5 % (p/v) durante la gelificación inducida por lacasa a 25°C, 0.25 Hz y 5% de deformación.

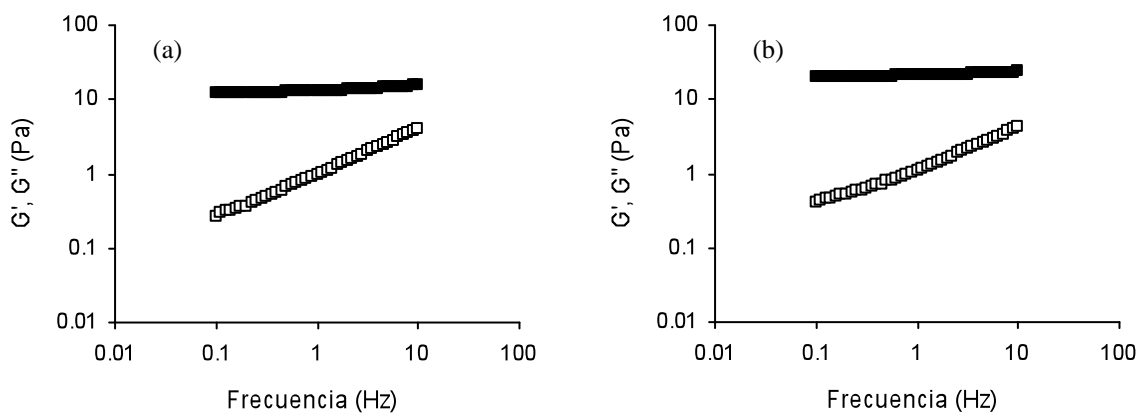


Figura 2. Espectro de frecuencia (G' ■, G'' □) de un gel de AX (a) al 2.5 % (p/v) y (b) al 3.5 % (p/v) después de 6 horas de gelificación por lacasa a 25°C. Medición a 25°C y 5% de deformación.

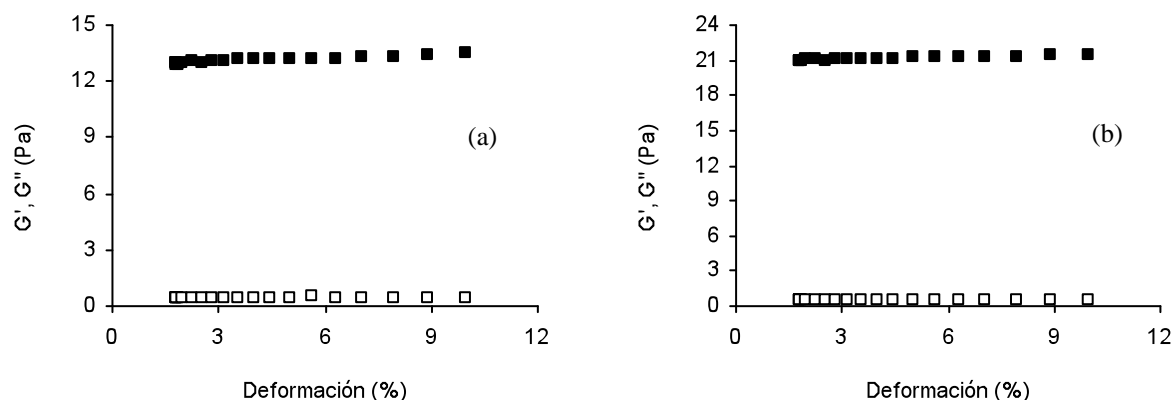


Figura 3. Barrido de deformación (G' ■, G'' □) de un gel de AX (a) al 2.5 % (p/v) y (b) al 3.5 % (p/v) después de 6 horas de gelificación con lacasa a 25°C. Medición a 25°C y 0.25 Hz.

Conclusiones

Los AX de pericarpio de maíz formaron geles covalentes en presencia de la enzima lacasa. El contenido en estructuras de unión (di-AF y tri-AF) en los geles de AX no aumenta con la concentración del polisacárido (2.5 y 3.5 % p/v) aún cuando la elasticidad del gel incrementa su valor casi al doble y el tamaño del poro se reduce en un 58%. Estos resultados sugieren que las estructuras de di-AF y tri-AF cuantificadas están solamente involucradas en forma parcial en la formación del gel de AX y que otras estructuras isoméricas de di-AF y tri-AF o superiores y/o una mayor participación de interacciones físicas participan en la estructura del gel de AX. Por otra parte, los geles de AX presentan una estructura con tamaños de poro entre 47 y 80 nm, lo cual lo convierte en un candidato potencial como agente de encapsulación de biomoléculas. La capacidad de gelificación de los AX de pericarpio de maíz y el potencial de aplicación de los geles covalentes formados permite ofrecer un uso alternativo al pericarpio de maíz como fuente de este polisacárido de alto valor agregado

Agradecimientos

Los autores agradecen la participación de la Dra. Valérie Micard de la École Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier, Francia en este trabajo de investigación, el cual forma parte del proyecto CIAM/CONACYT 59274.

Referencias

- C. Lapiere; B. Pollet; M.C. Ralet; L. Saulnier. *Phytochem.* 2001, 57,765.
- E. Carvajal-Millán; A. Rascón-Chu; J. Márquez-Escalante; N. Ponce de León; V. Micard; A. Gardea. *Carbohydr. Polym.* 2007, 69,280.
- E. Carvajal-Millán; S. Guilbert ; J.L. Doublier ; V. Micard. *Food Hydrocolloids.* 2006, 20, 53.

- E. Carvajal-Millán; S. Guilbert; M.H. Morel; V. Micard. *Carbohydr. Polym.* 2005a, 59, 181.
- E. Carvajal-Millán; V. Landillon; M.H. Morel; X. Rouau; J.L. Doublier; V. Micard. *Biomacromolecules*. 2005b, 6,309.
- E. Vansteenkiste; C. Babot; X. Rouau; V. Micard. *Food Hydrocolloids*, 2004, 18, 557.
- G. Dervilly-Pinel; J.F. Thibault; L. Saulnier. *Carbohydr. Res.* 2001, 330,365.
- J.L. Doublier; G. Cuvelier in *Carbohydrates in Food*. A.C. Eliasson, Ed. Marcel Dekker. New York. 1996, 283-318.
- L. Saulnier; C. Marot; E. Chanliaud; J.F. Thibault; *Carbohydrate Polyme.*1995, 26, 279–287.
- L. Saulnier ; M.J. Crepéau ; M. Lahaye ; J.F. Thibault ; M. T. Garcia Conesa ; P. Kroon ; G. Williamson, G. *Carbohydr. Res.* 1999, 320, 82.
- M.M. Smith ; R.D. Hartley. *Carbohydr. Res.* 1983, 118, 65.
- M.S. Izydorczyk; C. Biliaderis. *Carbohydrate Polym.* 1995, 28, 33.
- M.S. Izydorczyk; C. Biliaderis; W. Bushuk, W. *J. Cereal Sci.* 1990, 11, 153.
- N.A. Peppas; E.W. Merrill *J. Polym. Sci.* 1976, 14, 441.
- S. Ross-Murphy. *Ed Biphysical methods in food research. Blackwell Scientific Publications, Oxford*, 1984 67-169.
- T. Geissman; H. Neukom. *Lebensmittel-Wissenschaft-und-Technologie.* 1973, 6, 59.
- X.Rouau ; V. Cheynier ; A. Surget ; D. Gloux ; C. Barron ; E. ; J.L. Montero; M.A. Criton. *Phytochem.* 2003, 63, 899

Síntesis de copolímeros en bloques conteniendo *N*-isopropilacrilamida y estudio de nanoestructuras formadas en estado sólido

A. Vega-Ríos¹, A. Zizumbo-López¹, A. Licea-Claverie^{1*}, P. Castillo² y R. Alexander-Katz²

1.- Centro de Graduados e Investigación, Instituto Tecnológico de Tijuana, A.P. 1166, 22000 Tijuana, B.C., México. E-mail: aliceac@tectijuana.mx

2.- Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, 09340 México, D.F., México.

Los copolímeros en bloques lineales tipo A-B donde A y B son inmiscibles, originan una amplia gama de microestructuras en estado sólido y en solución, dependiendo de la composición y el peso molecular del copolímero. Las dimensiones de esas microestructuras son comparables al tamaño molecular de los copolímeros en bloques, típicamente entre 5 y 50 nm, estas dimensiones han dado lugar a que se les clasifique dentro de los materiales nano-estructurados. El proceso de separación en microfases se conoce también como auto-ensamblado de microfases y ha sido estudiado ampliamente desde el punto de vista teórico y práctico. En este trabajo se utilizó el método de polimerización viviente secuencial para preparar una serie de copolímeros en dibloques conteniendo un bloque sensible a la temperatura. La técnica de polimerización utilizada fue la polimerización radicalica controlada por transferencia de cadena reversible de adición-fragmentación (RAFT), utilizando como agente de transferencia de cadena el ditiobenzoato del ácido 4-cianopentanoico, el cual permitió controlar el tamaño de los bloques y el peso molecular total del copolímero. Los copolímeros en bloques que se sintetizaron fueron de poli(*N*-isopropilacrilamida-*b*-acrilato de *n*-hexilo) y de poli(*N*-isopropilacrilamida-*b*-metacrilato de metilo), los pesos moleculares obtenidos se encuentran en un intervalo de 20,000 g/mol a 90,000 g/mol y la proporción de los bloques varía lo que permite predecir la formación de cilindros y lamelas a nivel nanométrico. El estudio de las micro/nanoestructuras formadas por TEM y AFM muestra que el estado de equilibrio termodinámico no se alcanza fácilmente por lo que fue necesario emplear distintos métodos de envejecimiento térmico, asistido por fuerza centrífuga y por moldeo de inyección.

Introducción

La propiedad de los copolímeros en bloque de auto-ensamblarse, ha llevado a la elaboración de una serie de materiales nanoestructurados sofisticados, que hoy abre una nueva frontera en la ciencia de los materiales con aplicaciones en diversos campos, tales como: cristales fotónicos, el suministro de medicamentos, catalizadores y otros, donde el orden a nivel manométrico de la separación de la microfase es un factor crucial¹. Matsen y Schick demostraron con la teoría de campo² (MFT), que el comportamiento de la fase en el caso de un copolímero en dibloque está determinado por dos parámetros, χN y f , donde χ es el parámetro de interacción Flory-Huggins entre segmentos A y B, N es el grado de polimerización, y f es la composición del copolímero en dibloque. El producto χN determina el grado de segregación de los bloques. Leibler³, utilizando la aproximación de fase aleatoria (RPA), predijo que para $f = 0.5$, el límite entre el fin de la transición orden-desorden (ODT) correspondía a $\chi N \approx 10.5$. Para $\chi N < 10.5$ los copolímeros en bloque no muestran separación de microfases y la entropía de la mezcla domina la energía libre de la mezcla. Cerca de la ODT el sistema está en el límite de la llamada segregación débil y la interfase entre los dominios es difusa. En cambio, en el límite de la segregación fuerte ($\chi N \gg 10.5$) es donde se desarrollaron las primeras teorías, permitiendo determinar la energía libre, composición y la conformación de las cadenas. La fase laminar (LAM) es observada para copolímeros en dibloques simétricos ($f = 0.5$); mientras que dibloques más asimétricos forman estructuras de cilindros en simetría hexagonal compacta en analogía al

sistema cristalino cúbico centrado (BCC). Una compleja estructura bicontinua (Gyr) (grupo espacial *Ia-3d*) se ha identificado en los copolímeros en bloque entre la fase laminar y la fase hexagonal, cerca de la ODT, y una fase hexagonal perforada (HPL) se ha encontrado como fase metaestable en esta región⁴.

En los últimos 15-20 años hemos sido testigos de avances sin precedentes en la síntesis de polímeros de manera controlada. Esto se ha debido, en parte, al descubrimiento y desarrollo de técnicas de polimerización por radicales libres controladas (CRP)⁵. Entre las técnicas anteriores, la polimerización por transferencia de cadena reversible de adición-fragmentación (RAFT) se ha distinguido por ser un método versátil, para la polimerización controlada de una amplia gama de monómeros utilizando distintos métodos de iniciación y distintas temperaturas de reacción⁶. RAFT también permite la formación de una gran variedad de arquitecturas moleculares, tales como los copolímeros en bloque y estrellas, entre otros⁷.

Sección Experimental

Polimerización RAFT

Las polimerizaciones se realizaron en ampollitas. En todos los casos, se utilizó el ditiobenzoato del ácido 4-cianopentanoico y 4,4'-azobis-(ácido 4-cianopentanoico) como agente de transferencia de cadena (CTA) e iniciador, respectivamente. Los monómeros, CTA e iniciador fueron disueltos en 1,4-dioxano. Las soluciones fueron desgasificadas en tres ciclos en un baño de hielo seco-acetona a presión reducida. Las ampollitas fueron selladas a presión reducida y polimerizadas a una temperatura de 70 °C. Los homopolímeros obtenidos fueron purificados con ciclos de disolución-precipitación en repetidas ocasiones y secados a presión reducida por 24 horas.

Copolímeros en bloque

Los homopolímeros sintetizados y caracterizados en la primera parte fueron usados como macro-CTA's. El macro-CTA se disolvió en 1,4 dioxano (20 mL) antes de agregar el segundo monómero en diferentes concentraciones de acuerdo a las composiciones deseadas y el iniciador. La copolimerización se llevó a cabo bajo las mismas condiciones que la polimerización, solo los disolventes y precipitantes utilizados para la purificación fueron ajustados a la estructura química del copolímero.

Métodos de caracterización

Los homopolímeros y copolímeros en bloque se caracterizaron por cromatografía de permeación en gel (GPC), termogravimetría (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y dispersión de luz estática.

Envejecimiento

Los copolímeros en bloques se envejecieron a diferentes tiempos a 175 °C: 24 h, 96 h, 264 h y 340 h a temperaturas superiores a la transición vitrea del copolímero e inferiores a su temperatura de descomposición. Otro método empleado fue el moldeo por inyección a una temperatura de 200 °C, obteniéndose cilindros de un diámetro de 3 mm y una longitud de 40 mm. Las muestras envejecidas fueron ultramicrotomadas (50-80 nm) y teñidas con RuO₄ para análisis en microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Spin Coating

El depósito de capas finas sobre un sustrato se realizó bajo el control de tres variables (concentración, velocidad de rotación (rpm) y tiempo de depositación de solución). En la variable de concentración se utilizaron las siguientes cantidades de 0.5% a 5% en peso, utilizando los siguientes disolventes en las soluciones, tetrahidrofurano y cloroformo. La velocidad de rotación utilizada fue en un intervalo de 1000 a 4000 rpm. La capa delgada fue analizada por microscopia de fuerza atómica (AFM).

Resultados y Discusión

Las composiciones y pesos moleculares de 10 muestras de copolímeros en bloque se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Copolímeros en bloque sintetizados.

Copolímero en bloque	MACRO-CTA (M_n en g/Mol,^a)	M_n (g/Mol)^a	M_w/M_n	N_(total)	f_(PNIPAAm)
Poli(MMA- <i>b</i> -NIPAAm)	PMMA (37,020)	50,690	1.147	491	0.246
Poli(NIPAAm- <i>b</i> -MMA)	PNIPAAm (30,890)	75,700	1.456	721	0.379
Poli(NIPAAm- <i>b</i> -MMA)	PNIPAAm (33,670)	73,260	1.446	694	0.429
Poli(NIPAAm- <i>b</i> -MMA)	PNIPAAm (45,190)	83,910	1.478	787	0.508
Poli(NIPAAm- <i>b</i> -MMA)	PNIPAAm (40,710)	66,110	1.490	614	0.587
Poli(NIPAAm- <i>b</i> -HA)	PNIPAAm (15,300)	29,660	1.994	227	0.595
Poli(NIPAAm- <i>b</i> -HA)	PNIPAAm (17,090)	27,600	1.841	219	0.692
Poli(NIPAAm- <i>b</i> -HA)	PNIPAAm (24,830)	30,980	1.532	259	0.848
Poli(HA- <i>b</i> -NIPAAm)	PHA (9,909)	40,120	1.297	330	0.808
Poli(HA- <i>b</i> -NIPAAm)	PHA (16,400)	29,390	1.127	220	0.522

^a Peso Molecular obtenido por GPC

Usando la técnica RAFT, los copolímeros en bloques poli(NIPAAm-*b*-MMA) se sintetizaron en un intervalo de 24.6 a 58.7 % de PNIPAAm y en los copolímeros en bloque de poli(NIPAAm-*b*-HA) se sintetizaron en un intervalo de 52.2-80.8 % de PNIPAAm. Iniciar con un macro-CTA de PNIPAAm no fue una buena estrategia revisando los resultados de polidispersidad (M_w/M_n) pero resultó más fácil crecer un bloque grande de PNIPAAm sobre macro-CTA de PMMA que la estrategia inversa.

En la Figura 1a, se muestra la temperatura de transición vítrea (T_g) de los copolímeros en bloque de poli(NIPAAm-*b*-MMA), la transición vítrea para el homopolímero de PMMA se presenta a los 124 °C y para el homopolímero de PNIPAAm su T_g se registra a 135 °C. Los copolímeros en bloque poli(*N*-isopropilacrilamida-*b*-metacrilato de metilo) mostraron una T_g para el bloque de PNIPAAm un poco superior (139 °C) y para el bloque de PMMA, prácticamente la misma T_g (124 °C), aunque también hay ligeras desviaciones de estos valores. En la Figura 1b, se observa el análisis termogravimétrico de dos copolímeros en bloques; uno de poli(*N*-isopropilacrilamida-*b*-metacrilato de metilo) y otro de poli(*N*-isopropilacrilamida-*b*-acrilato de n-hexilo), en ambos casos se observa que la temperatura de descomposición inicial se encuentra muy superior a los 200 °C.

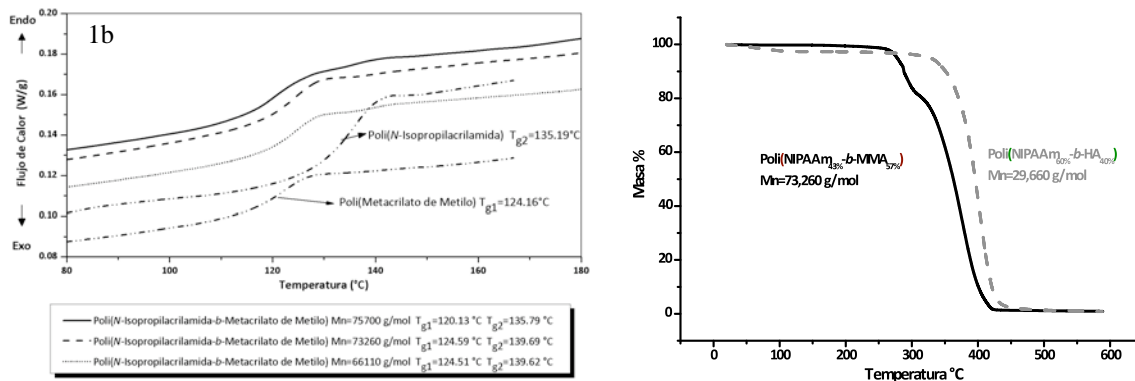


Figura 1. a) T_g de los copolímeros en bloque poli(NIPAAm-*b*-MMA). b) TGA del poli(NIPAAm_{43%}-*b*-MMA_{57%})($M_n=73,260$ g/mol) y del poli(NIPAAm_{60%}-*b*-HA_{40%})($M_n=29,660$ g/mol).

Algunos ejemplos de imágenes de TEM después de ser envejecidas se muestran en la Figura 2. Se observa que el tiempo de envejecimiento es un factor importante, ya que el ordenamiento alcanzado a tiempos prolongados en el envejecimiento, aun no fue suficiente para obtener un orden bien definido. En los sistemas parcialmente ordenados, cilindros deformados de PNIPAAm de 50-100 nm se observan en una matriz de PMMA (Fig.2a); mientras que para el poli(NIPAAm-*b*-HA) un orden más regular se observa con cilindros de alrededor de 80 nm (Fig. 2c). Puesto que el primer polímero tiene un grado total de polimerización (N) más de 3 veces mayor que el otro, y la T_g de PMMA y PHA es 398 K y 216 K, respectivamente, se esperaría que la energía necesaria para ordenar por envejecimiento, al copolímero en bloque poli(NIPAAm-*b*-MMA) sea mucho mayor que el requerido para poli(NIPAAm-*b*-HA). En la Figura 2b se observa que el moldeo por inyección a 200 °C no fue suficiente para ordenar de manera homogénea.

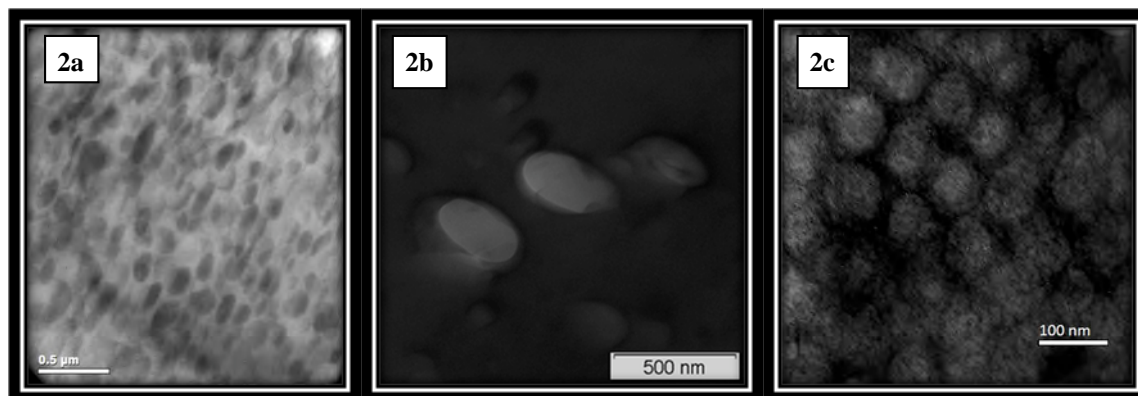


Figura 2. Imágenes de TEM de (a) poli(NIPAAm-*b*-MMA) ($75,700$ g/mol) Envejecida por 340 h; (b) poli(NIPAAm-*b*-MMA) ($75,700$ g/mol) Moldeada por inyección y (c) poli(NIPAAm-*b*-HA) ($27,600$ g/mol) Envejecida por 340 h.

En la Figura 3a se observa una imagen obtenida por AFM en modo de contacto intermitente de una muestra de poli(HA_{48%}-*b*-NIPAAm_{52%}), preparada mediante spin coating a 1000 RPM de una solución al 3.45% en peso en tetrahydrofurano como solvente sobre vidrio limpio. En la Figura 3b se observa una imagen de AFM en modo intermitente del copolímero en bloque poli(NIPAAm_{38%}-*b*-MMA_{62%}) preparado por spin coating a 1500

RPM, de una solución al 1% en peso, utilizando como disolvente una mezcla de tolueno:1,4 dioxano 80:20, preparada sobre vidrio limpio. Como se observa en las imágenes no se ha obtenido un ordenamiento homogéneo por este método, sin embargo se distinguen las nanoestructuras esperadas de acuerdo a la composición del copolímero en bloques: lamelares en Fig 3a y cilíndrica en Fig 3b.

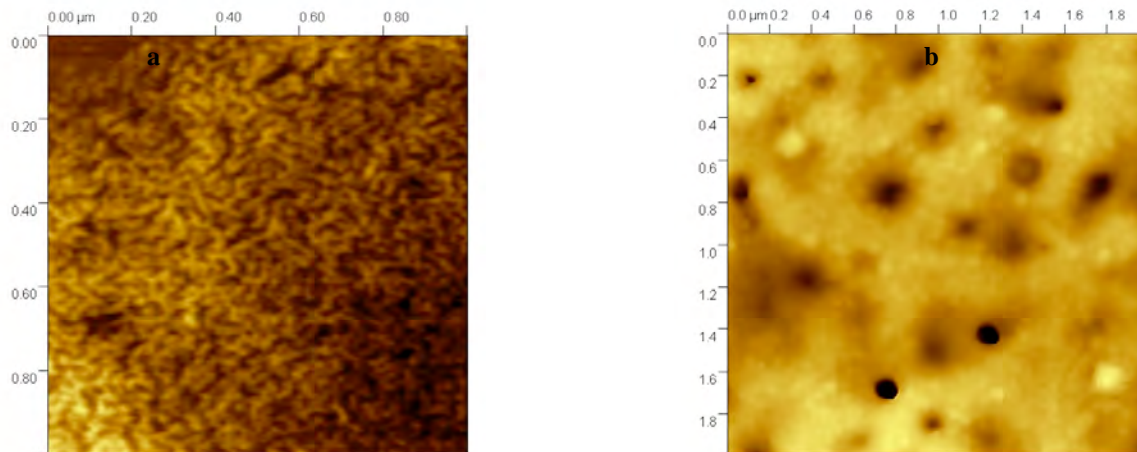


Figura 3. a) Imagen de AFM modo intermitente de poli(HA_{48%}-b-NIPAAm_{52%}) (1 micra x 1 micra) y b) Imagen de AFM modo intermitente de poli(NIPAAm_{38%}-b-MMA_{62%}) (2 micras x 2 micras).

Conclusiones

Una serie de copolímeros anfifílicos en dibloques fueron sintetizados usando la técnica RAFT; en éstos el bloque de PNIPAAm es hidrofílico y el bloque PMMA o PHA es el hidrofóbico. El envejecimiento a 175 ° C por hasta 340 h o inyección moldeo en 200 ° C mejoró el ordenamiento de los sistemas, sin embargo el método de envejecimiento debe ser ajustado para una obtener un orden completo para los copolímeros en dibloque. En el método de spin coating sobre vidrio limpio no se ha encontrado las condiciones para obtener un ordenamiento más general. Ambos métodos de ordenamiento y técnicas microscópicas permiten reconocer las estructuras nanométricas esperadas aunque sin un orden general aceptable.

Agradecimientos

Al CONACYT por el financiamiento otorgado al proyecto CONACYT #SEP2007-60792.

Referencias

1. Castelletto V., Hamley I. W., *Curr. Opin. Solid State. Mat. Sci.*, **2008**, 8, 426.
2. Matsen M.W., Schick M., *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72, 2660; *Macromol.* **1994**, 27, 6761 and *Macromol.* **1994**, 27, 7157.
3. Leibler, L., *Macromol.* **1981**, 13, 1602.
4. Hamley, I. W., *Block Copolymers*, EPST, **2005**, 1, 457.
5. Lowe, B. A., McCormick, L. C., *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, 32, 238.
6. Feldermann, A., Ah Toy, A., Phan, H., Stenzel, H. M., Davis, P. Thomas, Barner-Kowollik, C., *Polymer*, **2004**, 45, 3997.
7. Chong Y.K., Le T. P. T., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H., *Macromol.*, **1999**, 32, 2071.

Time-resolved synchrotron small-angle X-ray scattering study of double yielding in linear low density polyethylene

Angel Romo-Uribe¹, Roberto Olayo² & Angel Manzur²

¹ *Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México
Av. Universidad s/n, Cuernavaca, Mor. 62210 MÉXICO
e-mail: aromo-uribe@fis.unam.mx*

² *Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Apartado Postal 55-534, D. F. 09340 MÉXICO*

Abstract

The double yielding phenomenon in linear low-density polyethylene (LLDPE) was investigated using time-resolved synchrotron small-angle X-ray scattering (SAXS). Stress-strain traces and SAXS patterns were recorded simultaneously during uniaxial deformation of extruded sheets, at room temperature. The sample initially exhibited lamellar crystalline morphology with a long period of 22 nm, and degree of crystallinity of 37.5%. Deformation up to and about the first yield point increased the lamellar long period and the degree of crystallinity due to stress-induced crystallization. In the region between the first and second yield points, the lamellae were axially deformed by a slip process towards the tensile direction as reflected by the disappearance of meridional reflections and the production of off meridional reflections. At the second yield point region there was a gradual rotation and thinning of the off-meridional reflections indicating that the lamellae were being destroyed by a shear process. At the same time, small-angle amorphous scattering aroused due to the production of microvoids. Secondly, a weak meridional reflection was also produced in this region. Strikingly, further deformation in the second yield region increased the meridional long period. Finally, by the end of the second yield region and in the cold drawing region the long period decreased monotonically. These results suggest that the second yield region is characterized by a melting and recrystallization process, and correlate with an increase of degree of crystallinity in the same region (Manzur & Rivas, J. Appl. Polym. Sci. 2007).

Introduction

A yield point in polymers is conventionally accepted as the local maximum in the stress-strain curve. At this point a material ceases to deform elastically in a recoverable manner and undergoes permanent plastic deformation. The yielding phenomenon in semicrystalline polymers has been associated with a morphological change where a spherulitic structure transforms into a fibrillar one¹⁻³. This change occurs through shearing and fragmentation of the crystalline lamellae into blocks which rearrange into the form of parallel microfibrils. The double yield phenomenon has been studied in polyethylene and related copolymers, and their blends and the influence of branching, molecular weight, crystal thickness distribution and degree of crystallinity have been investigated under different conditions of tensile loading and thermal history⁴⁻⁹.

The shape of the stress-strain curve in the double yield region may exhibit comparable values of the stress of the two maxima or a dominant value of either maximum. It is expected that different deformation mechanisms exist for each yield process. However, the proposed explanation has not been unique. Some possible deformation models and mechanisms have been postulated. It has been proposed that the onset of plastic

SPM 2009.

deformation in semicrystalline polymers is governed by two structurally well-defined processes: a slip of the crystal blocks past each other in the mosaic crystalline structure and a homogeneous shear of the crystal blocks⁵. Findings from tensile experiments were reported⁶, and showed that the mechanism operating at the first yield point marked the onset of plastic (recoverable) strain while the mechanism which governs the second yield point is effectively irrecoverable and was associated with a sharp necking of the samples. The yield points have been interpreted mechanically as the yield of two dashpots and the model used to describe the yield is of two Voigt elements in series, two non-linear Maxwell elements in parallel, or as two distinct thermally activated rate processes.

Another possible explanation for the mechanisms involved was based on the postulate of a partial melting-recrystallization process during deformation^{4,7}. Recent studies^{8,9} were reported on the variations of the degree of crystallinity and mean crystal size as a function of uniaxial elongation on the double yield behavior of a linear low-density polyethylene (LLDPE). Wide angle X-ray scattering was utilized and the results showed a decrease and then an increase of the degree of crystallinity around the second yield point, suggesting that indeed melting and recrystallization occurs in this region^{8,9}.

Synchrotron X-ray scattering is a powerful and unique technique that enables the study of polymeric systems in-situ and in real time. The combination of high flux and modern instrumentation has enabled the study of polymers under shear and extensional deformation, to elucidate the crystallization phenomena in semicrystalline polymers and to characterize the shear-induced orientation in structured complex fluids.

This research focuses on a detailed study of the changes in the nanostructure of LLDPE in the strain regions before, within and after the double yielding. Uniaxial tensile deformation was applied and the nanostructure was monitored using time-resolved small-angle X-ray scattering (SAXS). The stress-strain trace was recorded simultaneously to avoid any ambiguity between bulk and microscopic measurements. Since there is a strong correlation between the nature of the yield region and the permanent deformation of the material, understanding the origin of double yielding is very important to understand the mechanisms involved in the complete deformation process.

Experimental

Samples. The polymer is linear low-density polyethylene (LLDPE) Dowlex 2101 manufactured by the Dow Chemical Co. The polymer has a density of 924 Kg/m³, and a melt index of 1.6 g/10 min (190°C, 2.16 Kg). Sheets with a uniform average thickness of 1.1 mm and 26 mm width were prepared using a single-screw Brabender extruder. The temperatures at the different zones were set at the value of 150 °C. The extruder's screw was adjusted at an angular speed of 70 rpm. From these sheets, samples with the standard dumbbell shape with an average width of 5 mm were punched out for tensile tests.

In-situ SAXS-stress-strain experiments. Uniaxial stretching experiments were carried out using a modified tabletop stretching apparatus from InstronTM Inc. model 4410. The instrument enabled the sample to be stretched symmetrically, ensuring that the collimated X-ray beam always impinged the same area on the sample during the deformation process. The deformation was carried out at a constant rate of 5 mm/min. Time-resolved X-ray and stress-strain measurements were carried out *simultaneously*. Synchrotron small-angle X-ray scattering measurements were carried out at the Advanced Polymers Beamline (X27C) in

the National Synchrotron Light Source (NSLS), Brookhaven National Laboratory (BNL), in Upton, NY. The X-ray radiation was tuned to a wavelength of $\lambda=1.37 \text{ \AA}$. A 3-pinhole collimation system was used, and the incident beam was collimated to 0.6 mm diameter. The 2-D SAXS patterns were recorded using a MAR CCD X-ray detector (MARUSA). The sample-to-detector distance was calibrated and determined to be 1.70 m. SAXS patterns were recorded every 10 seconds. Intensity traces are plotted as a function of the magnitude of the scattering vector $q (= (4\pi \cdot \sin \theta) / \lambda)$.

Results and Discussion

The wide-angle X-ray scattering trace of the as-extruded LLDPE sheet, obtained in symmetrical reflection mode (using a Cu target and graphite monochromator), is shown in Figure 1a. It was observed that the reflections are of uniform azimuthal intensity which shows that there is no preferred molecular orientation. The azimuthally averaged intensity trace showed crystalline reflections which correspond to the *110*, *200* and *020* reflections of an orthorhombic crystalline structure typical of polyethylene. On the other hand, the SAXS intensity trace of the as-extruded sheet shown in Figure 1b showed a single broad reflection with a maximum at $q_{max}=0.292 \text{ nm}^{-1}$. This pattern is indicative of lamellar morphology, and the long spacing associated with this reflection is $21.5 \text{ nm} (D = 2\pi / q_{max})$.

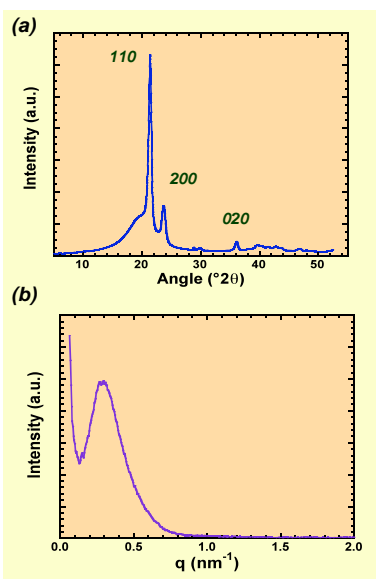


Fig. 1. (a) Wide-angle X-ray scattering intensity trace and (b) small angle X-ray scattering intensity trace of as-extruded LLDPE.

The stress-strain trace obtained is shown in Figure 2. The trace shows the typical double yield points with a valley region in between. The first yield point occurs at an elongation of about 15% while the second yield point occurs at about 42%. The stress-strain trace shows four regions of the elongation: a first yield region (FYR) for strains smaller than ca. 25%, a valley region (VR) for strain between 25 and 42%, a second yield region (SYR) for strains between 42 and 75%, and finally a plateau region (PR) for strains greater than 75%. Above the first yield point the material ceases to deform elastically in a

recoverable manner and undergoes permanent plastic deformation. Further deformation above 75% strain the material suffers plastic deformation leading eventually to fibrillation.

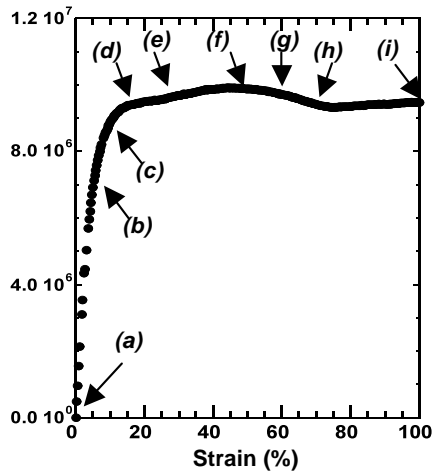


Fig. 2. Stress (in Pa) - strain trace for LLDPE obtained at 5 mm/min strain rate and room temperature.

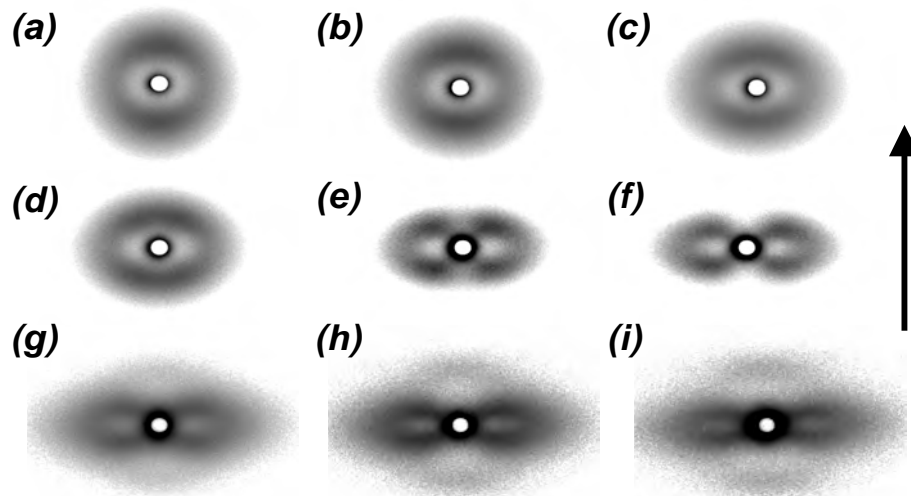


Fig. 3. In-situ SAXS patterns obtained *simultaneously* to stress-strain trace. Patterns correspond to the strains marked by arrows in fig. 2: (a) 0%, (b) 6%, (c) 11%, (d) 14%, (e) 27%, (f) 49%, (g) 60%, (h) 73%, and (i) 100%.

Figure 3 shows a series of selected SAXS patterns obtained at the strains indicated by the arrows in the stress-strain trace of Figure 2. The SAXS pattern of the undeformed sample (Figure 3a) shows long-range order with an intensity maximum at $q=0.292 \text{ nm}^{-1}$. There is some anisotropy in the intensity distribution, with higher concentration of intensity on the meridional (vertical) axis due to the extrusion processing. In the region below the first yield point (patterns b and c of Figure 3) the tensile stress increases anisotropy in the microstructure, the SAXS patterns become ellipsoidal in shape where the meridional reflection shifts gradually to lower angles whereas the equatorial scattering shifts to larger angles. There is also an overall decrease of intensity. Real and scattering space are

reciprocal, therefore the shift to smaller angles along the meridional axis indicates that the long-range spacing is growing in this direction. On the other hand, the shift to larger angles along the equatorial axis indicates that the long-range periodicity is shrinking along this axis. This trend is continued up to about the first yield point ($\sim 15\%$ strain). In this region the strain in the material is carried predominantly within the amorphous fraction. WAXS showed that there was no discernible orientation until the first yield point was reached.

The SAXS pattern obtained about the first yield point (Figure 3d, strain $\approx 15\%$) shows the beginning of splitting of each meridional reflection into two off meridional reflections. This splitting is clearer in Figure 3e. The valley region between the two yield points (15% to 42% strain) is characterized by the gradual splitting of the meridional reflections into off meridional reflections (4-point pattern). As the deformation proceeds the off meridional reflections rotate towards the equatorial axis, that is, the azimuthal angle between the meridional reflections and the meridional axis decreases (Figure 3e). There is also the appearance of intense small-angle amorphous scattering concentrated around the beam stop. It has been suggested that the transformation of the meridional reflection into off-meridional reflections originates from exhaustion, or “lock”, of the interlamellar shear due to almost complete extension of the chain segments immobilized by adjacent crystals and by trapped entanglements.

The second yield region is very broad and extends from about 42% to 75% strain. The patterns in Figures 3f-4h exemplify that this region may be characterized by (a) further rotation of the off-meridional reflections as well as thinning of these reflections, (b) by the increase of small-angle amorphous scattering due to the production of microvoids or due to the melting of small and less perfect crystals, (c) by the shifting of long period equatorial scattering to larger angles, and (d) by the reappearance of a meridional reflection. These features are clearly appreciated from the 3D plot of intensity traces along the meridional axis as a function of the magnitude of the scattering vector, q , and strain shown in Figure 4.

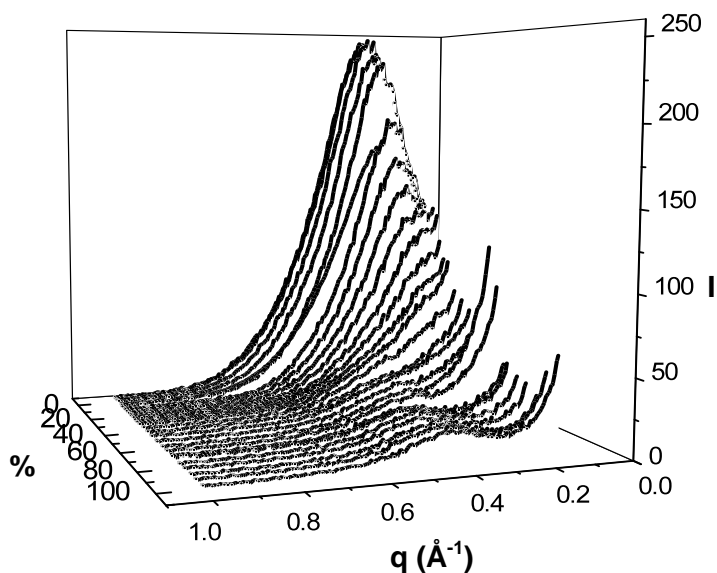


Fig. 4. Meridional intensity (in au) traces as a function of the magnitude of the scattering vector q and strain deformation.

The nanostructural changes occurring in SYR region can be rationalized as follows: because of the connectivity between crystalline lamellae and amorphous regions both phases must deform simultaneously and cooperatively. Thus, further accommodation of the strain at such conditions must lead to a fast increase of the stress due to network orientation and hardening. Furthermore, there should be an additional concentration of stress in the neighborhood of crystalline-amorphous junction points where tie molecules cross the interface. This process will lead to local cooperative breaking of neighboring lamellae and formation of lamellar kinks. As a result, two lamellar populations develop, each oriented at some acute angle with respect to the tensile axis, which give rise to the four off-meridional reflections. Such limited breaking of lamellae relieves some constraints in the amorphous component and some relaxation of the molecular network, which in turn allows for further interlamellar shear.

The SAXS pattern obtained around the maximum of the second yield point (Figure 3f, ~49% strain) shows considerable thinning of the off-meridional reflections and the appearance of a new meridional reflection. At strains around and beyond the second yield point the molecular network would be again near its extensibility limit. However, due to very intense intra-lamellar slips lamellae are already thinned considerably, which eventually precipitate slip instabilities and consequently chain slip localization. As a result, an intense fragmentation of lamellae into smaller crystalline blocks occurs, followed by unconstrained rotation of these blocks, which results in the production of a new long period along the tensile axis.

The 3-D plot of the intensity traces along the meridional axis as a function of scattering angle and strain deformation shown in Figure 4 clearly summarizes the morphological changes associated with the uniaxial deformation. There is an initial shifting of intensity maxima towards smaller scattering angles suggesting a flow-induced crystallization process. Increasing the strain the meridional reflection disappears and this is accompanied with an increase of diffuse small-angle intensity. Finally, in the second yield point region there is a strain-induced meridional reflection at larger scattering angles.

From the SAXS spectra the evolution of the long period D along the meridional and equatorial axes was quantified as a function of strain. The results showed significant increase in the long spacing in the first yield region suggesting a flow-induced crystallization process. The tensile deformations of amorphous regions around the original lamellae favor their crystallization and contribute to the increase of D . The fracture of the lamellae occurs in the valley region causing a splitting of the meridional reflections into off-meridional reflections and reduction of D along the equatorial axis. Here heterogeneous slip accompanied with lamellae fragmentation begins to take place before the occurrence of the second yield point leading to partial transformation of the material into a fibrillar structure.

The second yield point is related to permanent deformation in the specimen, so this yield is associated with a more drastic breakdown in the structure of the polyethylene⁶⁻⁷. The decrements in the D size (occurring before the second yield point) may indicate that the crystalline lamellae, constituting the unoriented material, deformed until the lamellae become fragmented. These decrements in the D size may also be associated to melting of smallest crystals. Strikingly, we observed an increment of the long period D values with the elongation at the beginning of the second yield region (40% to ca. 60% strain) It is suggested that this increase in D can be ascribed to a recrystallization associated with an

increase in degree of crystallinity^{8,9}. We suggest that partial melting is produced on the thinnest or less perfect lamellae. Moreover, as these regions melt molecular chains become available to crystallize on the more perfect crystal lamellae still remaining in the material. This would explain the increase in long range spacing D as well as the increase in the yield stress at the second yield point. The subsequent decrement of the D values with the elongation after the second yield region can be ascribed to the fracture of the newly formed crystalline lamellae.

The abrupt decrement in D observed at the very beginning of the second yield region may be in part due to the effect of melting, but the following increment is certainly due to recrystallization. The observed increment of the stress at the second yield point could be expected since the yield stress for linear polyethylene increases with the crystallinity degree¹⁰. Therefore, the increase of crystallinity in the second yield zone, detected through the D values, must cause the formation of the second yield maximum seen in Figure 2.

Deformation in the plateau region of cold drawing leads to fibrillar morphology. In this region the new long period meridional reflection observed in the pattern shown in Figure 3i shifts to even larger scattering angles as the strain increases (i.e., opposite effect to that seen in the region below the first yield point and at the second yield point). The SAXS pattern shows broad meridional reflections and strong equatorial diffuse scattering. The meridional reflections are the signature of lamellar morphology.

Conclusion

Time-resolved synchrotron small-angle X-ray scattering was applied to study the molecular mechanism associated with the double yield region in linear low density polyethylene. The results of this investigation suggest that a melting and recrystallization process characterizes the second yield region. These results explain the yield stress in this region.

Acknowledgements

This research was partially supported by the Mexican Council for Science and Technology, CONACyT (CIAM2006, Project 58646).

References

1. P.A. O'Connell; G.B. McKenna in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, 2004. Article Online.
2. I. M. Ward, *Mechanical Properties of Solid Polymers*, 2nd ed.; Wiley: New York, 1990.
3. J. Schultz, *Polymer Materials Science*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1974.
4. R. Popli; L. Mandelkern *J Polym Sci, Pt B, Polym Phys* 1987, 25, 441.
5. R. Seguela; F. Rietsch *J Mater Sci Lett* 1990, 9, 46.
6. N. W. Brooks; R. A. Duckett; I. M. Ward *Polymer* 1992, 33, 1872.
7. J. C. Lucas; M. D. Failla; F. L. Smith; L. Mandelkern; A. Peacock *J. Polym Eng Sci* 1995, 35, 1117.
8. A. Manzur; J. I. Rivas *J Appl Polym Sci* 2007, 104, 3103.
9. A. Manzur *J Appl Polym Sci* 2008, 108, 1574.
10. M. A. Kennedy; A. J. Peacock; L. Mandelkern *Macromolecules* 1994, 27, 5297.).

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS FLUORESCENTES POR REACCIÓN KNOEVENAGEL A PARTIR DE ALDEHÍDOS CON -CL, -F, -CN, -N(CH₃)₂ Y -OCH₃

Cerón M., Soriano-Moro G., Ruíz F., Percino M.J. y Chapela V.M.

Laboratorio de Polímeros, Centro de Química, Instituto de Ciencias, Universidad Autónoma de Puebla, Complejo de Ciencias, ICUAP, Edif. 194, 22 Sur y San Claudio, C.P. 72570 Puebla, Puebla, México, mceron@siu.buap.mx, jpercino@siu.buap.mx, vchapela@siu.buap.mx, memosoriano@hotmail.com

Resumen –En el presente trabajo se reportan las condiciones de síntesis de la reacción Knoevenagel que se llevaron a cabo con diferentes aldehídos aromáticos sustituidos con grupos -Cl, -F, -CN, -N(CH₃)₂, -OCH₃ y con diferentes piridilacetoneitrilos. Las reacciones se realizaron en ausencia o en presencia de catalizador (piperazina o piperidina). Las condiciones de reacción permitieron obtener una serie de compuestos para evaluar la correlación entre propiedad-estructura debida a la presencia de los grupos electroattractores o electrodonadores que afectan las propiedades ópticas de los compuestos. Todos los compuestos se caracterizaron por técnicas analíticas como IR, RMN ¹H y espectrometría de masas.

Introducción

Uno de los campos más prominentes que existen en la actualidad es la obtención de polímeros conjugados con la meta de obtener materiales electro-activos. El descubrimiento en Cambridge de la electroluminiscencia (EL), que no es otra cosa que la emisión de luz cuando los polímeros conjugados ^(1,2) se excitan por medio de una corriente eléctrica, ha provisto de un ímpetu para el desarrollo de dispositivos emisores de luz, (LEDs). Materiales electroluminiscentes inorgánicos son conocidos desde principios de los años 60, en cambio la utilidad de los materiales orgánicos surgen a mediados de los 80 con el uso de dyes orgánicos fluorescentes que operan a voltajes adecuados para aplicaciones comerciales.^(3,4)

En la literatura se pueden encontrar diferentes derivados electroluminiscentes de PPV.^(5,6) Un ejemplo es el poli(2,5-dialcoxi-1,4-fenileno)vinileno, con cadenas alcoxi (i.e. 2-etilhexiloxi, 2,7-dimetiloxiloxi, 2-metilpentiloxi o dodeciloxi). En la figura 1 se muestra el esquema para el dialcoxi-PPV:MEH-PPV. Por otro lado, estudios por medio de cálculos teóricos muestran que el grupo -CN (y presumiblemente otros grupos electroattractores) sobre el anillo o sobre las moeties de vinileno bajan las energías de los niveles energéticos HOMO y LUMO haciendo que los compuestos con dichos grupos presentes propiedades interesantes.

En el laboratorio de polímeros del centro de química de la BUAP han sido obtenidos diferentes compuestos por condensación Knoevenagel catalizada por temperatura tales como: 2-estirilpiridina, 4-estirilpiridina 4-bis[2-(2-piridil)vinil]benceno, 4-[2-(4-piridil)vinil]-benzaldehído, 1,4-bis[2-(4-piridil)vinil]benceno, así como la 2,4-diestirilpiridina y 2,6-diestirilpiridina.^(7,10) Por lo que en el presente trabajo se realizó la síntesis y caracterización de compuestos con posibles propiedades fluorescentes por reacción de condensación tipo Knoevenagel a partir de metilpiridinas y aldehídos funcionalizados (-CN, -F, -Cl, entre otros): esquemas 1 y 2.

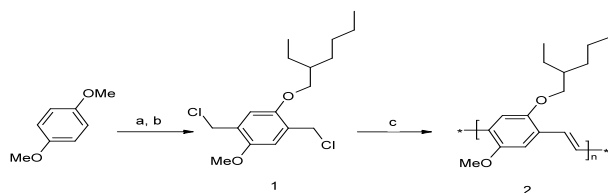
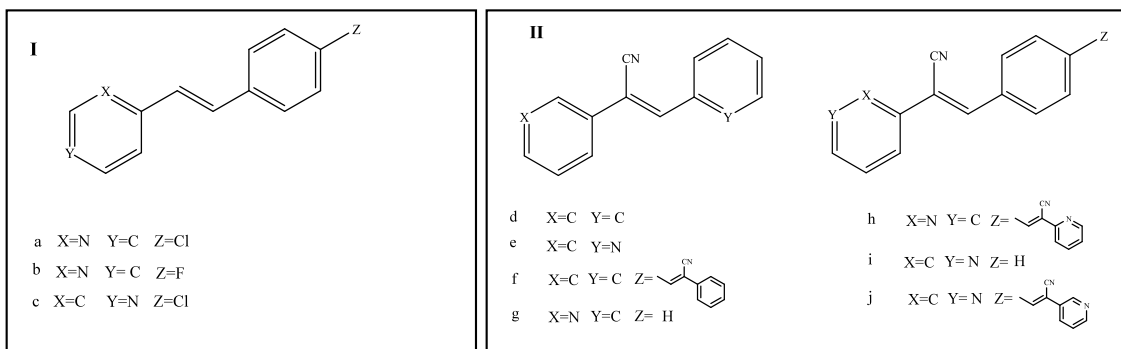


Figura 1. preparación de MEH:PPV a) 3-(metilbromo)heptano, KOH, EtOH y reflujo, 16 h. b) HCHO, HCl(conc), dioxano 20 °C, 18 h, reflujo, 4h; c) KOtBu, THF, 20 °C, 18 h.



Esquema 1

Esquema 2

Sección Experimental

Las condiciones de reacción de los productos obtenidos se resumen en la tabla 1 esquemas 1(I), 2(II) y 2(III).

La relación molar utilizada para cada reacción fue de 1:1, para obtener productos con dos anillos aromáticos y un enlace en posición *trans*, esquema 1(I). Las condiciones de reacción para la obtención de los compuestos, esquemas 2(II) y 2(III) se muestran en la tabla 1. Los compuestos esperados presentan dos anillos aromáticos con un doble enlace en posición *trans* o tres anillos aromáticos con dos dobles enlaces en posición *trans*. Los grupos -CN o -Cl se encuentran substituidos en posición 3 o 4 de los anillos aromáticos, es decir, no se encuentran directamente sobre el doble enlace como es el caso de los compuestos del esquema 2(II).

En cuanto a la formación de los productos isómeros con el grupo -CN y con el grupo -Cl, a partir de la 2,6-lutidina con respecto a la 2,4-lutidina, se observa una mayor reactividad de

la 2,6 con respecto a la 2,4 lo cual se explica por la diferencia en reactividad del grupo metilo.⁽¹¹⁾

Tabla 1 Condiciones de reacción para la obtención de compuestos de los esquemas **1(I)**, **2(II)** y **2(III)**

Reactivos	Temp. °C	Tiempo h	Rend. %	Nombre del compuesto	
benzaldehído	2-metilpiridina				
4-cloro-	0.07	120	21:30	19	(a) 1-[4-clorofenil-2-(2-piridil)]eteno
4-fluoro-	0.05	140	30	16	(b) 1-[4-fluorofenil-2-(2-piridil)]eteno
	4-metilpiridina				
4-cloro-	0.0054/0.0035	135	20:45	11	(c) 1-[4-clorofenil-2-(4-piridil)]eteno
	fenilacetnitrilo				
benzaldehído	0.0433	120/140	51	40	(d) 1,2-difenil-1-cianoeteno
2-piridincarboxaldehído	0.0259	120	3:30	50	(e) 1-ciano-1-fenil-2-(<i>o</i> -piridil)eteno
Tereftaldehído	0.0074/0.0148	140	2:30	55	(f) 1,4-bis[2-ciano-2-(1-fenil)etenil]benceno
	2-piridilacetnitrilo				
benzaldehído	0.0084	120	29:30	75	(g) 2-ciano-1-fenil-2-(<i>o</i> -piridil)eteno
Tereftaldehído	0.0048/0.0084	120	1:30	73	(h) 1,4-bis[2-ciano-2-(<i>o</i> -piridil)etenil]benceno
	3-piridilacetnitrilo				
benzaldehído	0.0084	120	22:30	34	(i) 2-ciano-1-fenil-2-(<i>m</i> -piridil)eteno
tereftaldehído	0.0041/0.0124	120	3	78	(j) 1,4-bis[2-ciano-2-(<i>m</i> -piridil)etenil]benceno
benzaldehído	2,6-lutidina				
4-cloro-	0.0035	130	20:20	12	(k) 2,6-bis(4-clorofenil)estirilpiridina
3-ciano-	0.0038	140	22	17	(l) 2,6-bis(3-cianofenil)estirilpiridina
4-cloro-	0.0035	120	20	1	(m) 2,4-bis(4-clorofenil)estirilpiridina
	2,4-lutidina				
3-ciano-	0.0038/0.0075	120	30	2.5	(n) 2,4-bis(3-cianofenil)estirilpiridina

Resultados y Discusión

La caracterización por IR de los compuestos dió evidencia de la formación del doble enlace, la banda intensa que se encuentra en un intervalo de 984-971 cm^{-1} asignada a la vibración fuera del plano de enlace $\delta\text{C-H}$ corresponde a los protones del doble enlace -CH=CH- en configuración *trans* conjugada con anillos aromáticos. Además todos los espectros muestran la banda de menor intensidad en el intervalo de 1638 a 1633 cm^{-1} que corresponde a la vibración de alargamiento ν del enlace -C=C- conjugado. Una evidencia más de la formación de los compuestos 1-[4-clorofenil-2-(*o*-piridil)]eteno, 1-[4-fluorofenil-2-(2-piridil)]eteno, 1-[4-clorofenil-2-(*p*-piridil)]eteno fue en todos los casos la ausencia de la banda de $\nu\text{C=O}$ del grupo aldehído.

En la espectroscopía de RMN ^1H conjuntamente con los resultados de IR para los compuestos del esquema **1(I)** se observan dos señales dobles para cada protón debida a los protones en posición *trans*. En la tabla 2, se presentan las constantes de acoplamiento ($J_{\text{H-H}}$) calculadas de los espectros y que corresponden a valores característicos para constantes de acoplamiento de protones en configuración *trans*.

Tabla 2 Constantes de acoplamiento para los protones en posición *trans* de los compuestos del esquema **1(I)**.

Compuesto	-CH _a =CH- ppm	-CH=CH _b - ppm	J _{H-H} (Hz)	J _{H-H} (Hz)
1-[4-clorofenil-2-(<i>o</i>-piridil)]eteno	7.54-7.49	7.14-7.10	13	13.5
1-[4-clorofenil-2-(<i>p</i>-piridil)]eteno	7.29-7.24	7.03-6.97	16.2	16.2
1-[4-fluorofenil-2-(<i>o</i>-piridil)]eteno	7.60-7.55	7.07-7.02	16.2	15.9

El espectro en IR para el compuesto 2,6-bis(4-clorofenil)estirilpiridina, esquema **2(III)**, presenta una banda de absorción en 971 cm⁻¹ asignada a la vibración δ C-H del grupo -CH=CH-, la señal del doble enlace νC=C- es muy débil y se observa en 1629 cm⁻¹, pero a diferencia del compuesto anterior se observa una banda a 823 cm⁻¹ característica de una interacción C-Cl. El espectro de infrarrojo del compuesto 2,6-bis(3-cianofenil)estirilpiridina presenta la banda de vibración δC-H del grupo -CH=CH- en 967 cm⁻¹ y la señal del νC=C- del doble enlace muy débil en 1641 cm⁻¹. Es importante la señal en 2229 cm⁻¹ ya que se debe a la presencia del -CN. El grupo -CN está substituido al anillo aromático y al formarse el compuesto el -CN es un grupo terminal y no se encuentra substituido en el doble enlace, de ahí que se esperan bandas para dobles enlaces en configuración *trans*. El IR del 2,4-bis(4-clorofenil)estirilpiridina, similarmente al isómero 2,6-bis(4-clorofenil)estirilpiridina se observaron las bandas a 970 cm⁻¹ asignadas a la vibración δ C-H del -CH=CH-, la señal en 1637 cm⁻¹ debida al ν -C=C- del doble enlace, también se observa la banda en 836 cm⁻¹ característica de una interacción C-Cl. Por último el IR de 2,4-bis(3-cianofenil)estirilpiridina, isómero del 2,6-bis(3-cianofenil)estirilpiridina, se observa en él la banda característica para la vibración δ C-H del -CH=CH- en 969 cm⁻¹ y la señal del ν -C=C- del doble enlace en 1635 cm⁻¹. La señal atribuida a la presencia del grupo -CN se encuentra en 2228 cm⁻¹.

Los espectros de RMN de protón de los compuestos representados en el esquema **2(III)**. Al igual que los sistemas del esquema **1(I)**, las señales que dieron evidencia que los compuestos fueron obtenidos, son principalmente las señales dobles para las cuales se calcularon las constantes de acoplamiento que son características para compuestos con dobles enlaces en posición *trans*. Los valores se representan en la tabla 3.

Tabla 3 Constantes de acoplamiento para los protones en posición *trans* de los compuestos del esquema **2(III)**.

Compuesto	-CH _a =CH- ppm	-CH=CH _b - ppm	J _{H-H} (Hz)	J _{H-H} (Hz)
2,6-bis(4-clorofenil)estirilpiridina	7.17-7.11	7.25-7.20	16.2	15
2,4-bis(4-clorofenil)estirilpiridina	7.60-7.55	7.46-7.44	16.5	14.4
2,6-bis(3-cianofenil)estirilpiridina	7.75-7.70	7.27-7.21	15.6	15.6
2,4-bis(3-cianofenil)estirilpiridina	7.72-7.67	7.58-7.54	14.7	13.2

Conclusiones

Del trabajo realizado, sobre la propuesta inicial, se encontraron las condiciones idóneas para la obtención de nuevos compuestos tipo estirilpiridinas con grupos -F, -Cl, -CN. Se concluye del estudio que el control de la temperatura y tiempo de reacción para la obtención de los compuestos es el factor importante en la síntesis estudiada.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de CONACYT y VIEP-BUAP proyectos: 44237, 46360 y CERM-NAT08-I

Referencias

1. Kraft, A.C. Grimsdale, A. Holmes., *Angew. Che. Int. Edu.*, 1998, 37, 402
2. J. H. Burroughes, D. D. Bradley, A.R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature*, 1990, 347, 539
3. C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* 1987, 51, 913
4. C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, Jpn, *J. Appl. Phys.* 1988, 28, L268
5. D. Braun, A.J. Heeger, H. Kroemer. *J. Electron. Mater.* 1991, 20, 945
6. G. Gustafsson, Y. Gao, G.M. Tracy, F.Klaventter, N. Colaner, A.J. Heeger. *Nature*, 1992, 357, 477
7. M. J. Percino, V. M. Chapela, *Research on Chemical Intermediates*, 2000, Vol. 6, N° 3, 221
8. M. J. Percino, V. M. Chapela, Manuel Salmón, R. A.Toscano, *Journal of Chemical Crystallography*, 2000, Vol. 30, N° 6, 385
9. M. J. Percino, V. M. Chapela, C. Rodríguez-Barbarin, *Journal of Chemical Crystallography*, 2003, 33(2), 77
10. M. J. Percino, V. M. Chapela, A. Sánchez and J.-L. Maldonado-Rivera, *Chemistry, an Indian Journal*, 2006, Vol. 3(9-10), 262
11. D. H. Williams, M. A., “*Spectroscopic Methods In Organic Chemistry*” third edition, McGRAW-HILL, 1980

OBTENCIÓN DE NANOESPUMAS A PARTIR DE MEZCLAS DE ÁCIDO POLILÁCTICO CON POLIMETIL METACRILATO POLIMERIZADO IN SITU.

Mario H. Gutiérrez-Villarreal^{1*}, Mayra Herrera-Castillo², Idalia Gómez²

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila, mariogtz@ciga.mx, ²Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey N.L.

Resumen:

En este estudio se ha investigado la preparación y caracterización de nanoespumas a partir de mezclas de Ácido Poliáctico- Polimetilmetacrilato (PLA-PMMA) donde éste último ha sido polimerizado in situ en una solución de PLA a diferentes composiciones: 75/25, 50/50 y 25/75 . El agente espumante utilizado en las mezclas fue el CO₂ bajo un proceso batch utilizando una celda de alta presión bajo diferentes condiciones de presión y temperatura. Técnicas como SEM y DSC han sido utilizadas para caracterizar la morfología de la matriz celular , se determinó el tamaño y densidad de las celdas de cada una de las muestras, así como sus temperaturas vítreas y propiedades mecánicas. Se determinó la relación existente entre condiciones de proceso y tamaño de la celda. Estas mezclas presentan un gran potencial en el campo biomédico, como materiales de liberación controlada de medicamentos así como en la elaboración de prótesis para sustitución de huesos ya que son biocompatibles y manifiestan propiedades de bioabsorción en el cuerpo humano.

Introducción:

Actualmente el PLA esta surgiendo como uno de los biopolímeros provenientes de fuentes renovables más importantes debido a su amplia aplicación en diferentes campos de acción como son: el área biomédica, farmacéutica , agrícola e industrial [1], esto es debido a que manifiesta propiedades biodegradables y bioabsorbibles lo que representa una nueva generación de materiales que contribuyen notablemente a la protección del medio ambiente [2]. En el área biomédica éste polímero ha tenido éxito como sistema de liberación controlada de medicamentos, suturación quirúrgica , e ingeniería de tejidos [3,4]

El ácido poliláctico actualmente puede ser procesado mediante diferentes técnicas de transformación, sin embargo debido a sus propiedades intrínsecas y alta rigidez, está limitado para algunas aplicaciones por lo que se ha utilizado en forma de mezclas y aleaciones para ampliar su campo de aplicación. Uno de los procesos que ha tenido éxito recientemente es el referente al proceso de espumado donde se utilizan agentes espumantes físicos o químicos para reducir la densidad de los materiales y modificar sus propiedades [5, 6]. La expansión de la estructura celular de un polímero mediante el empleo de un agente espumante soluble es un proceso que ha madurado recientemente pero aún es necesario mejorar la eficiencia del agente espumante empleado.

Después de años de investigación microcelular con fluidos supercríticos, es generalmente reconocido que una estructura espumada de celda fina (con dimensiones de micras o nanómetros) requiere de una mayor presión de agente espumante comparada con una estructura espumada convencional (de dimensiones

en mm), para resistir la fuerza de tensión superficial durante el crecimiento de la burbuja. Entre más pequeña la burbuja, mayor será la fuerza de tensión superficial por lo que es necesario mantener un alto porcentaje del agente espumante y así mantener el tamaño microcelular de la espuma.

Paralelamente, el polimetilmetacrilato es un material amorfo biocompatible con una alta transición vítrea y alta temperatura de descomposición, además de poseer buenas propiedades adhesivas; ha sido empleado ampliamente en aplicaciones dentales y en ortodoncia. Debido a sus propiedades inocuas y biocompatibles, se han realizado diferentes estudios de mezclas y aleaciones de éste con el PLA mediante técnicas de disolución, casting, y aleaciones en estado fundido, donde la variable crítica a controlar es la miscibilidad y la separación de fases entre los materiales que son una función directa de la naturaleza química y de su composición. [7,8].

El propósito del presente estudio tiene como finalidad el preparar espumas con estructuras de celda muy fina mediante el empleo de CO₂ como gas espumante bajo un proceso “batch”, a partir de una serie de mezclas con diferente composición de PLA y PMMA preparadas mediante una técnica novedosa de polimerización “in situ” donde el monómero metilmetacrilato, es polimerizado en una solución de ácido poliláctico y un catalizador, con la finalidad de aumentar la miscibilidad entre ambos y lograr un mejor espumado.

Materiales y Procedimiento Experimental

Ácido Poliláctico (PLA: Mw = 152,000) proporcionado por Natureworks en forma de pellets con código 3001D, metilmetacrilato 98% de pureza (MMA Aldrich), dioxano (Aldrich), peróxido de benzoílo 98% de pureza. (Aldrich), y gas CO₂ de 99.9% de pureza como agente espumante (Infra).

Para realizar la polimerización del monómero de metilmetacrilato, se prepararon diferentes soluciones de PLA disuelto en dioxano bajo diferentes composiciones en peso de éste y del monómero MMA en presencia del catalizador para lograr una relación final de PLA/PMMA de 25/75, 50/50 y 75/25, la polimerización se realizó a 85°C en atmósfera inerte por un período de 1.5 horas. El producto obtenido fue lavado con metanol y posteriormente se prepararon placas de 1 mm de espesor mediante una prensa hidráulica marca PHI modelo 230H-X4A a una presión de 30 tons y una temperatura de 200°C por dos minutos. A partir de estas placas se prepararon pequeñas muestras de 1 cm de ancho y 5 cm de longitud para ser sometidas al proceso de espumado dentro de una cámara a alta presión.

La figura 1 muestra el sistema de espumado el cual consiste de una cámara con dimensiones de 5 cm. de diámetro y 10 de longitud donde se colocan las muestras a espumar, ésta cámara está conectada a un sistema de alimentación de CO₂ y que es inyectado a diferentes presiones y a diferentes temperaturas de la cámara por un

período de una hora , la tabla 1 muestra el porcentaje de CO₂ absorbido por la muestra bajo diferentes condiciones.

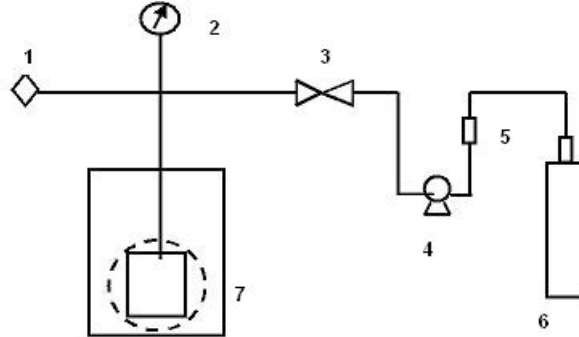


Fig. 1 Sistema de espumado: 1- Regulador de presión, 2- Manómetro, 3- Válvula, 4- Bomba, 5. Enfriador, 6- Tanque de CO₂, 7-Celda de alta presión.

Resultados y Discusiones

La tabla 1 muestra la masa de anhídrido carbónico en gramos absorbido por las muestras sometidas al agente espumante a diferentes condiciones donde se aprecia que las mezclas presentan una tendencia a absorber una menor cantidad de gas a temperaturas de 40°C

Tabla 1: Absorción de CO₂ en gramos por el PLA, PMMA y aleaciones con diferente composición de PLA/PMMA

Temperatura °C	Presión psi	PLA	PMMA	PLA/PMMA (25/75)	PLA/PMMA (50/50)	PLA/PMMA (75/25)
30	1100	165.74	155.36	162.30	184.09	176.97
40	1100	189.04	178.70	148.90	102.08	172.72
30	2500	193.70	138.88	165.09	186.03	288.91
40	2500	171.55	137.89	127.66	218.97	175.60

La función utilizada para obtener la densidad de la celda (N_c) con unidades de celdas por cm³ está definida por la siguiente ecuación [9].

$$N_c = 10^4 \times \frac{3[1-(\rho_f/\rho_p)]}{4\pi d^3} \quad (1)$$

Donde d el número de celdas definido como: $[1/\sqrt[3]{(1-\rho_f/\rho_p)} - 1]$ (2)

y ρ_f y ρ_p representan la densidad del material antes y después de espumado.

Tabla 2: Diámetro en nm y densidad de celda en celdas/mm³ del PLA, PMMA y aleaciones con diferente composición de PLA/PMMA.

Temperatur	Presió	PLA	PMMA	PLA/PMMA	PLA/PMMA	PLA/PMMA
------------	--------	-----	------	----------	----------	----------

a °C	n psi			(25/75)	(50/50)	(75/25)
30	1100	N/ E	53228/0.02 7	356/2.20E+16	1841/5.18E+1 3	235/1.40E+14
40	1100	N/ E	44699/0.22 3	350/1.46E+16	4176/6.66E+1 3	174/9.70E+14
30	2500	N/ E	45500/0.25 5	659/2.81E+15	2190/2.59E+1 3	387/1.70E+14
40	2500	N/ E	47830/0.23 9	5876/4.13E+1 2	1817/5.35E+1 3	1550/10.6E+1 4

Analizando los datos de la tabla 2, la primera observación es que bajo las condiciones de presión y temperatura de trabajo, el PLA no pudo espumarse y en el caso del PMMA la densidad de celda es muy baja con un número de celdas por cm³ muy limitado y un tamaño de celda muy grande a diferencia de los valores presentados por las mezclas entre ambos polímeros. Se puede observar en esta tabla que la muestra con una relación de PLA/PMMA (25/75) manifiesta un aumento en la densidad de celda al aumentar la presión a ambas temperaturas de trabajo. Igual comportamiento es observado para las muestras con relación PLA/PMMA (75/25), conforme aumenta la presión y la temperatura se observa un aumento en la densidad de celda. Por otra parte la relación (50/50) presenta una diferencia ya que se manifiesta un aumento en la densidad de celda al aumentar la temperatura, no así con respecto al aumento de presión que en este caso disminuye, este comportamiento podría atribuirse a una diferencia en la miscibilidad de los materiales a esta composición.

Con respecto al tamaño de poro o diámetro de la celda se puede observar que las mezclas de (25/75) y (75/25) de PLA/PMMA manifiestan valores más altos al incrementan la presión a ambas temperaturas a diferencia de la mezcla 50/50 donde el tamaño disminuye, sin embargo el diámetro de las celdas es muy superior comparado con las otras mezclas y su espumado no es uniforme.

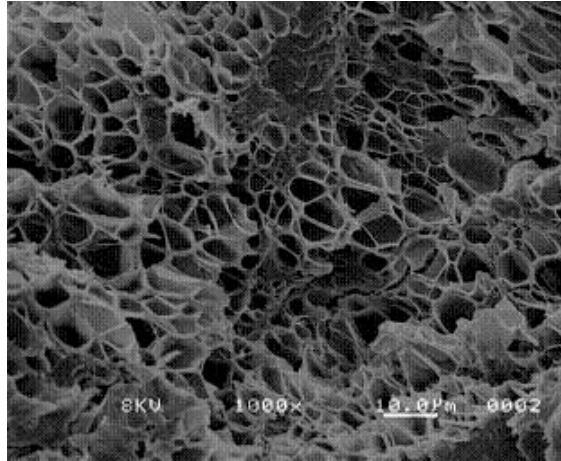


Fig. 2 Micrografía por SEM de mezcla de polímeros PLA / PMMA (25/75) a 40°C, 1100 psi

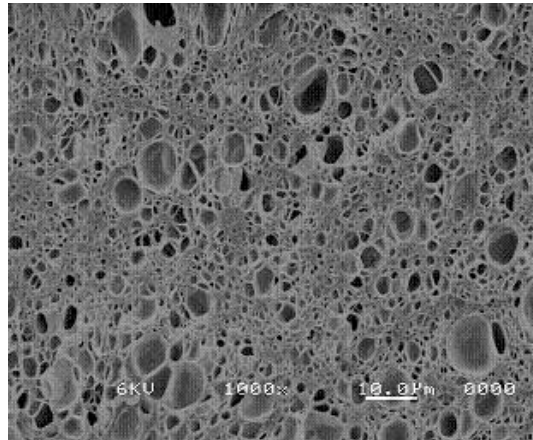


Fig. 3 Micrografía por SEM de mezcla de polímeros PLA / PMMA (75/25) a 30°C, 2500 psi

Conclusiones:

Las condiciones de trabajo empleadas no permitieron espumar al PLA en forma individual y para el caso del PMMA, la densidad de celdas presentó un valor muy bajo con un número de celdas muy limitado y un diámetro muy grande, a diferencia de los resultados obtenidos con las mezclas entre ambos polímeros. Fue posible obtener celdas a escala nanométrica para el sistema de PLA/PMMA, polimerizado el monómero in situ manejando las condiciones de presión y de temperatura señaladas. También se muestra que a mayor presión la densidad de celda decrece como lo establece la teoría. Respecto a las relaciones de PLA / PMMA de composiciones (25/75) y (75/25) se observa una clara tendencia que a 1100 psi disminuye el tamaño de la celda conforme se aumenta la temperatura, pero a 2500 psi el tamaño de la celda es mayor al aumentar la temperatura.

Trabajo adicional se está realizando para caracterizar las mezclas mediante estudios por DSC, FTIR y GPC.

Bibliografía

- 1- S. Solariski, M. Ferreira, E. Devaux. *Polymer* 2005, 46, 11187-11192.
- 2- J. Ian, PhD Thesis, Dwyer. Chemical Engineering Department. University of Queensland Brisbane, Queensland (Australia) 2003.
- 3.- Lu, L. and Mikos, A.G. *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press Inc., New York, pp. 627–633. (1999).
- 4.- M.M. Patel, M.G. Zeles, M.C. Manning, T.W. Randolph, and T.J. Anchordoquy, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2004, 93(10): 2573–2584.
- 5.-Di Y, S. Iannace, E. Di Maio, L.Nicolais; *Macromolecular Materials Engineering*, 2005, 290, 1983-1090.
- 6.- J-F. Zhang, X. Sun, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106, 857-862
- 7.- G. Zhang, J. Zhang, S. Wang, and, D. Shen, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2003, 41(1): 23–30.
- 8.- M.E. Errco, *Current Trends Polymer Science*, 1999, 4, 1–26.
- 9.- Okamoto M, Nam PH, Maiti M, Kotaka T, et. al. *Nano Lett* 2001, 1, 503.

ESTUDIO DEL EFECTO DE NANOARCILLAS ORGANO – MODIFICADAS SOBRE EL COMPORTAMIENTO A LA DEGRADACIÓN TÉRMICA Y A LA RADIACIÓN UV DE PELICULAS PLASTICAS.

A. López León¹, E. Vargas² y S. Sanchez³

Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA)- ¹adriana_lml@yahoo.com.mx, Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) -²evargas@ciqa.mx, Blvd. Enrique Reyna Herosillo # 140, CP 25253, Saltillo Coahuila, Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA)-³saul@ciqa.mx

Resumen. En esta investigación se prepararon nanocompuestos en un extrusor co-rotatorio doble husillo marca Werner and Pfleiderer modelo ZSK-30 a partir de mezclas de PE- EVA, y nanoarcillas (Cloisite 20A y Nanocor I28E) para lo cual se utilizó el compatibilizante Fusabond EMB226D (PE-g-MA), también se evaluó la efectividad de dos sistemas estabilizadores de UV, con mezclas de PE – EVA y arcillas. Encontrándose que las películas sometidas a la cámara de envejecimiento acelerado Q – UV panel formulados con sistemas estabilizadores presentaron una disminución en el tiempo de foto – oxidación , comparados con los nanocompuestos sin estabilizadores. Dentro de los principales resultados obtenidos fueron: la dispersión de las nanoarcillas en la matriz polimérica, la cual se incrementó con la adición del compatibilizante de EVA-g-MA, esto se observó mediante rayos-x y microscopía electrónica (STEM), además la concentración de nanoarcilla que dio buenas propiedades de procesabilidad fue la de la concentración al 4%, esto de acuerdo a los MFI obtenidos, ya que aunque mediante la técnica de Rayos X, arriba de esta concentración, si hay buena dispersión, la procesabilidad de los materiales no fue positiva.

Introducción

Los nanocompuestos poliméricos formados a base de partículas inorgánicas, de tamaño nanométrico y una matriz polimérica han alcanzado un alto interés, tanto científico como tecnológico, debido principalmente a la considerable mejora en propiedades físico-mecánicas comparados con los materiales compuestos utilizando rellenos convencionales de tamaño micrométrico. Aplicaciones demostradas de nanocompuestos poliméricos se encuentran en el campo de la óptica, mecánica, biomateriales, tecnología de computación, medicina y salud, materiales aeroespaciales, etc. (1,4-6) La disminución en el tamaño de las partículas de relleno conduce a un aumento en la fracción volumen y una consecuente mejora en las propiedades del material (1), incluyendo módulo, resistencia a solventes y calor, y transparencia óptica (2).

Dentro de las propiedades ópticas, podemos encontrar aquellas relacionadas con la capacidad de un material de transmisión o absorción de radiación en diferentes intervalos del espectro electromagnético; lo cual puede influir, por ejemplo, al utilizar este material como cubierta para generar un ambiente controlado tendrá efecto sobre la absorción o disipación de calor en dicho ambiente controlado y, como consecuencia, tendrá efecto sobre los procesos fisiológicos de las plantas.

Se ha reportado que a nivel micro las partículas de sílicas o silicatos modifican las propiedades de transmisión de la radiación infrarroja ya que este tipo de cargas minerales presentan notables bandas de absorción en el infrarrojo lejano, lo cual puede modificar las propiedades ópticas de las películas. Por otra parte, en virtud de que las nanopartículas se utilizan en pequeñas proporciones, las propiedades ópticas, de transmisión de radiación en el intervalo visible, de la matriz no se ve afectado.

La absorción de la radiación UV por el polímero, cargas y/o aditivos tiene efecto sobre la duración de un material afectando su vida útil. Se han encontrado reportado resultados contradictorios del efecto de nanopartículas sobre la vida útil del polímero así, algunos autores han encontrado que ciertos aditivos estabilizadores a la luz U.V. tienen un efecto antagónico con algunas nanopartículas de arcilla (10-12) disminuyendo el tiempo de inducción a la degradación comparado con los polímeros puros, mientras que otros autores sugieren que las propiedades escudo a la luz UV de las nanosílicas y silicatos pudieran mejorar el intemperismo de las películas nanoestructuradas (3). La Mantia (14) ha reportado que la aceleración en la degradación del polímero es atribuida a las impurezas de iones metálicos en la arcilla que catalizan el proceso de degradación del polímero.

Por lo que este trabajo considera diversos efectos: el del uso de diferentes surfactantes en las nanoarcillas sobre la estabilidad térmica y a la radiación UV del nanocompuesto; el del efecto nanométrico de las nanopartículas para impartir características ópticas en películas y finalmente el efecto combinado de la nanopartícula con diferentes aditivos en la foto oxidación de la resina polimérica.

Sección Experimental

Materiales

Los materiales empleados para el desarrollo experimental se muestran a continuación:

Tabla 1. Propiedades de las resinas

Resinas	% de VA	Grado de injerto AM (% peso)	MFI (g/10 min)	Densidad (g/cc)
LDPE 22004	-		0.35 - .45	0.9210 – 0.9230
EMB226DE		0.9	1.5	0.93
ELVAX 3174	18		8	0.941

Tabla 2. Propiedades de las arcillas

Arcilla	Resina	Agente de curado	Modificador Organico	Humedad %
Cloisite 20 A			2M2HT	< 2
Nanocor I28E	EPON®828	ECA®100		3 max

Tabla 3. Propiedades de los aditivos

Aditivos	Tipo de estabilizador	Descripción
Chimassorb 81	UVA	Benzofenona
Irganox MD 1024	Desactivador de metales	
Irgatec NC 66	Estabilizador térmico y de luz para nanocompuestos	
Tinuvin 371	Halls	Derivado de Triazina
Tinuvin 494	Estabilizador UV	Mezcla del estabilizador Chimassorb 119FL y coaditivos

Elaboración de Nanocompuestos

Los nanocompuestos se obtuvieron mediante un proceso de extrusión en fundido para lograr la exfoliación de las arcillas, la cual fue realizada en un extrusor co-rotatorio doble

husillo Werner and Pfeider (ZSK-30), donde la matriz polimérica está formada por LDPE y EVA, utilizando el fusabond como agente compatibilizante entre la matriz y las arcillas. La configuración del extrusor se eligió de acuerdo a la experiencia previa de mezclado en CIQA [Vargas y col., 2008] y lo reportado en la literatura.

En estudios preliminares, los nanocompuestos fueron formulados con tres diferentes porcentajes de arcilla y así determinar el porcentaje de arcilla que presentará la mejor exfoliación y a la vez que el índice de Fluidez obtenido fuera el adecuado para la elaboración de película soplada.

Posteriormente se formularon los nanocompuestos finales con la incorporación de los sistemas estabilizadores.

Elaboración de Película soplada

Este proceso permite que la película sea orientada en forma biaxial, el cual fue realizado en un extrusor marca Brabender, las películas obtenidas fueron medidas en espesor y longitud de acuerdo a la norma ASTM 882 -09.

Evaluación de MFI

Los nanocompuestos fueron caracterizados para obtener su Índice de Fluidez, bajo la norma ASTM 1238.

Microscopía Electrónica de Barrido (STEM).

Las muestras fueron preparadas en un ultramicrotomo (DIATOME) con cuchilla de diamante y los cortes se observaron en un microscopio de barrido de emisión de campo modelo JEOL JSM-7401F.

Pruebas de envejecimiento acelerado en la cámara Q-UV Panel

Las películas fueron envejecidas en una cámara de Q-UV panel, con lámparas de clase UV-B/315 nm, que incluye la longitud de onda más corta sobre la superficie de la Tierra, y se utilizó con propósitos comparativos de las formulaciones. Las condiciones fueron de 8 hrs de luz a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 4 horas de condensación a $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Caracterización Físico- Mecánica.

En pruebas de envejecimiento uno de los criterios más ampliamente utilizados es la medición de la elongación a la ruptura (EB), ya que de acuerdo a la literatura una medición de la elongación por debajo del 50% de su elongación original, la película carece de buenas propiedades para su uso, esta medición, se llevó a cabo bajo la norma ASTM 882-09, en una Máquina Universal Olsen

Resultados y Discusión

WAXS

En las pruebas preliminares para la determinación del porcentaje de arcilla, que permitiera la intercalación – exfoliación de las galerías de las nanoarcillas en la matriz polimérica, se realizó WAXS, en la figura 1, el nanocompuesto con un 5% de Cloisite 20A se observa el corrimiento de los patrones cristalinos hacia ángulos más pequeños y disminución de la intensidad, lo cual se considera de acuerdo a la literatura como una exfoliación de la nanoarcilla, mientras que en la figura 2, se observa una buena exfoliación en los dos

contenidos de arcilla (5 y 10%), sin embargo los valores de MFI (Medición de Índice de Fluidez) del nanocompuesto con 10% de arcilla no fue adecuado para su procesabilidad de las resinas, por ello se opto por seleccionar el porcentaje del 5%.

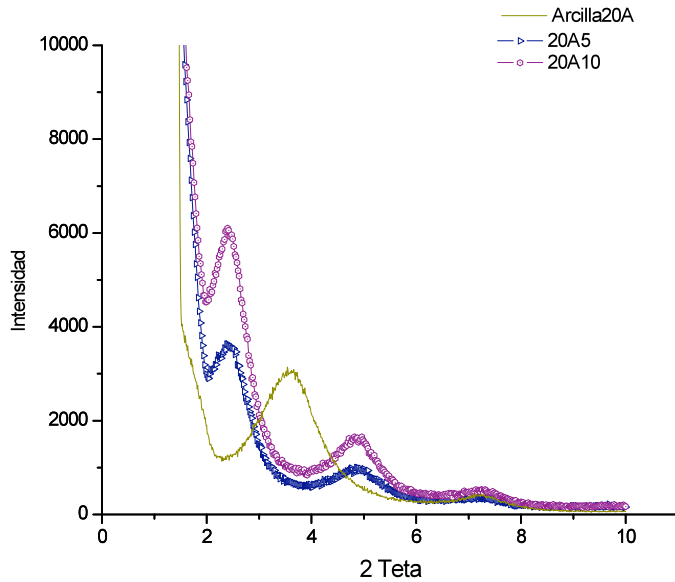


Figura 1: Patrones cristalinos mediante WAXS de la arcilla Cloisite 20A y nanocompuestos de LDPE-EVA con porcentajes de arcilla del 5% y 10%

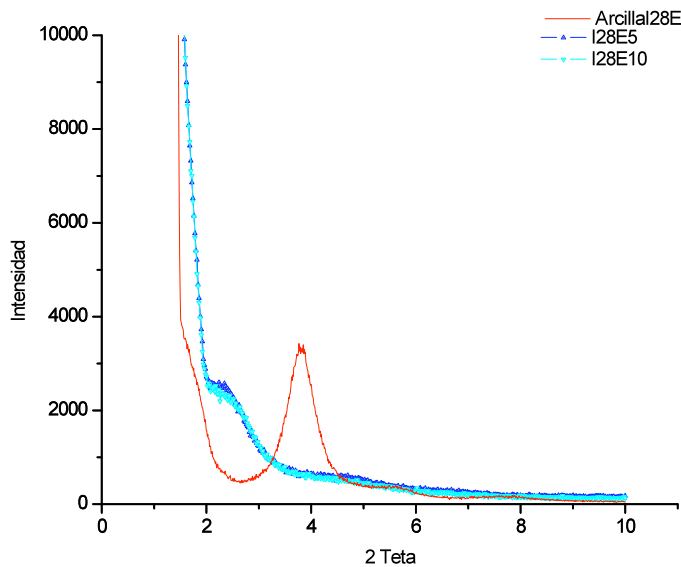


Figura 2: Patrones cristalinos mediante WAXS de la arcilla Nanocor I 28E y nanocompuestos de LDPE-EVA con porcentajes de arcilla del 5% y 10%

PROPIEDADES MECÁNICAS

Se ha reportado que el valor de la elongación residual a la ruptura al 50% de la muestra no sometida al envejecimiento acelerado de la muestra se usa para describir su vida útil²³,

La figura 4, muestra películas de mezclas de PE/EVA sin y con arcillas (Sis. 1.1 y Sis. 1.2), en donde claramente se observa que las arcillas reducen significativamente el tiempo de inducción a la foto-oxidación, ya que de acuerdo a la Mantia la foto-oxidación se lleva a cabo por las especies de activas generadas por fotólisis o por la foto-oxidación de la organoarcilla o por interacciones entre los antioxidantes y la MMT.

También se observa que la foto-oxidación de la película de LDPE es más rápida que la de la mezcla con EVA,

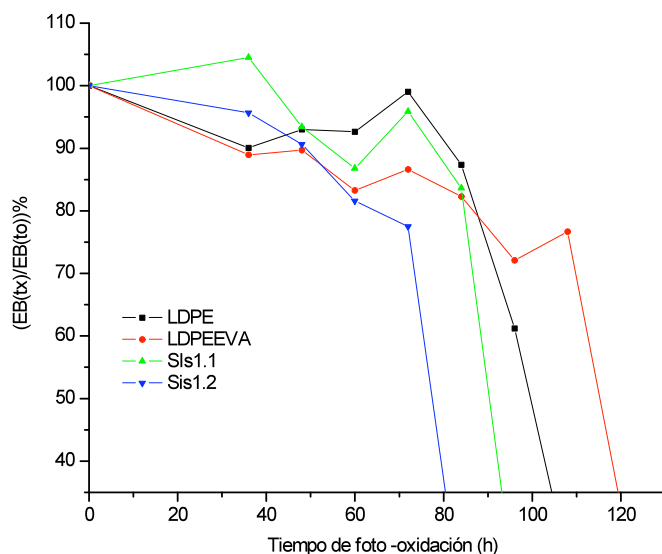


Figura 4. Elongación a la ruptura (%) en función del tiempo de exposición de LDPE, LDPE/EVA, Sis 1.1 (LDPE/EVA +Closite 20A), Sis 1.2 (LDPE/EVA + Nanocor I28E)

Sistemas estabilizadores

Los nanocompuestos (Sis 1.1 y Sis 1.2) presentan una vida útil inferior a la de las mezclas sin arcilla, por lo considerando estudios realizados por la Mantia²⁴, donde el uso de un absorbedor de UV y un desactivador de metales incrementan la vida útil de las películas, se propuso el uso de dos sistemas estabilizadores, Sis 3.1.1 (PE/EVA/20A/Irgatec+Tinuvin) y Sis 3.1.2 (PE/EVA/20A/Tinuvin+Chimassorb+Irganox MD 1024), los cuales claramente se observa que mejoran la estabilidad UV de los nanocompuestos de acuerdo a la figura 5. lo cual era de esperarse.

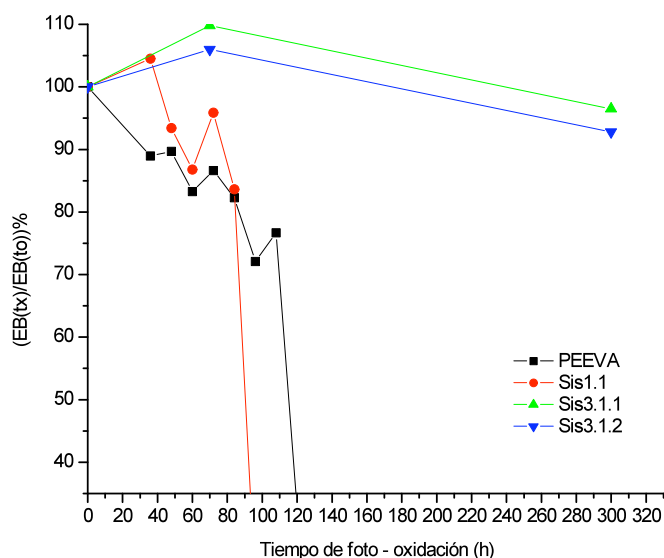


Figura 5. Elongación a la ruptura (%) en función del tiempo de exposición de LDPE/EVA, Sis 1.1, Sis 3.1.1 y Sis 3.1.2.

Conclusiones

Las mezclas con arcillas presentaron un menor tiempo de inducción a la foto-oxidación, siendo la mezcla con la arcilla I28E la que presentó una inducción más rápida que la mezcla con arcilla Nanocor I28E, por otra parte los sistemas estabilizadores propuestos (Sis 3.1.1 y Sis 3.1.2) lograron exitosamente disminuir el tiempo a la foto-oxidación de los nanocompuestos, siendo el Sistema 3.1.1 el que presentó una mayor eficiencia.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el proyecto **CONACYT CB -2005-24606/ P49143--Y**. Los autores agradecen el soporte técnico a Jesús Rodríguez, Jesús Quiroz, María Concepción, Josefina Zamora, Ma. Luisa López, Blanca Huerta.

Referencias

1. W. E. Van Zyl, et al, *Macromol. Mater. Eng.* 287 (2), pp 106-111, (2002).
2. Rong M.Z., et al, *J. Appl. Polym. Sci.* 92, pp 1771-1781 (2004)
3. T. Kashiwagi, et al, *J. Appl. Polymer Sci.*, 89, pp 2072-2078, (2003).
4. Garcia-Lopez, D et al., *European Polym. J.* 39 (5); 945-950, (2003)
5. Pozsgay, A; et al, *J. of Macromol. Sci. Phys B41 (4-6):* 1249-1265, (2002)
6. Y. Kojima, et al, *J. Mater. Res.* 6, 1185-1189 (1993)
7. Kaempfer D; et al, *Polymer*, 43 (10) 2909-2916 2002
8. Koo, CM; et al, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 88 (6) 1526-1535, (2003)
9. S. Kang, et al, *Polymer*, 42, pp 879-887, (2001).
10. A. Tidjani, et al, *Polym. Degrad. And Stab.* 74, pp 33-17, (2001)
11. H. Qin, et al, *Polym. Degrad. And Stab.* 81, pp 497-500, (2003)

12. B. Mailhot, et al, *Polym. Degrad. And Stab*, 82, pp 163-167, (2003)
13. Qin H., Zhao C., Zhang S., Chen G., Yang M., (2003) *Polym Deg and Stab*, 81:497
14. F.P. La Mantia *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 3208
15. S. Sanchez V. et al. *J. Appl. Polymer Sci*, 79, pp 1802-1808, (2001)
16. Ramírez-Vargas E, Navarro-Rodríguez D, Medellín-Rodríguez F. J, Huerta-Martínez B. M, Lin J. S. *Polymer Engineering and Science*, 40, 10, 2241-2250 (2000)
17. Ramírez-Vargas E, Medellín-Rodríguez F. J, Navarro-Rodríguez D, Avila-Orta C. A, Solís-Rosales S. G, Lin J. S. *Polymer Engineering and Science*, 42, 6, 1350-1358 (2002)
18. Ramírez-Vargas E, Navarro-Rodríguez D, Huerta-Martínez B. M, Avila-Orta C. A, Palacios-Mezta M, Medellín-Rodríguez F. J, *Inter. J. Polymeric Mat.*, 51, 485-496 (2002)
19. Ramírez-Vargas E, Navarro-Rodríguez D, Blanqueto-Menchaca A. I, Huerta-Martínez B. M, Palacios-Mezta M. *Polymer Degradation and Stability*, 86, 301-307 (2004)
20. Valera-Zaragoza, M.; Ramírez-Vargas, E.; Medellín-Rodríguez, F. J.; Huerta-Martínez, B. M. *Polym. Deg. Stab.*, 2006.
21. M L Lopez-Quintanilla, S. Sanchez-Valdes, LF Ramos de Valle, R. Guedea Miranda. *Polymer Bulletin* , Vol 57, N 3, 2006.
22. O. Morales-Teyssier, S. Sanchez-Valdes, L.F. Ramos de Valle, *Macromolecular Materials & Engineering*, 2006, 291, 1547-1555
23. E. Espí, A Salmeron, A. Fontecha, Y. García, A.I. Real, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 92, 2150 – 2154
24. L.Botta, N.Tz. Dintcheva, F.P. La Mantia, *Polymer Degradation and Stability*, 2008,94, 712 – 718

ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE MATERIALES COMPUESTOS HÍBRIDOS LIVIANOS.

J. Gonzalo Carrillo Baeza¹, Anhuar Xool Chuil², Pedro J. Herrera Franco¹

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. C. 43, No. 130, Chuburná de Hgo. C.P. 97200, Mérida, Yucatán, México - jgcb@cicy.mx, pherrera@cicy.mx; ²Instituto Tecnológico de Progreso – achuil@hotmail.com

Resumen – Materiales resistentes, livianos y económicos son las prioridades de los diseñadores de materiales de ingeniería. Por ello, los sistemas con núcleo hueco tipo “honeycomb” están siendo estudiados para adaptar esta tecnología originalmente diseñada como materiales súper livianos para la aeronáutica y aeroespacial. Este trabajo se enfoca a optimizar materiales livianos tales como el aluminio, fibra de vidrio y resinas termofijas para consolidar materiales compuestos ultralivianos cuando son comparados estructuralmente en una relación de esfuerzo/peso. La elaboración del núcleo tipo panel es parte del proyecto donde bajo diseño, se utiliza un sistema engranado para generar la geometría seleccionada, el cual le da a la lámina la forma requerida para apilarse y conformar el núcleo. Esto lo complementa una lámina de aluminio grado comercial o un laminado fibroreforzado opcional. Estos dos arreglos son probados bajo flexión para conocer sus valores a la falla. De igual forma se evaluaron diferentes arreglos para identificar la adhesión interfacial óptima de éstos, logrando la optimización de los sistemas propuestos. Los resultados hasta el momento han demostrado un grado de consolidación importante, donde la adhesión interfacial juega el papel más importante en sistemas sometidos a cargas de flexión. Es importante resaltar que estos sistemas comerciales están siendo caracterizados para su posible incursión en estructuras automotrices y de la construcción donde el peso y resistencia mecánica son factores atractivos para sistemas más eficientes.

Introducción

Materiales livianos de ingeniería tipo panel de abeja (honeycomb) son estudiados aquí. Estos materiales tienen grandes ventajas frente a materiales tradicionales, son livianos, lo que los hace atractivos para usos en lugares donde el ahorro en peso es de vital importancia, como es el caso de estructuras aeroespaciales. La expansión de opciones para estos materiales los han vuelto atractivos para usos más generales como es la industria automotriz, donde de igual forma se puede reducir el peso con grandes ahorros de consumo al incorporar este tipo de tecnología. Aquí se propone desarrollar nuevos modelos con materiales de fácil adquisición para hacer más atractiva su comercialización a futuro. Materiales como el aluminio, fibra de vidrio y adhesivos de ingeniería son los elementos principales para conformar estos paneles.

La necesidad de desarrollar nuevas técnicas para sistemas de materiales compuestos estructurales, ha llevado a investigar la metodología y ensayo de materiales estructurales tipo panel, ya que estos compuestos son considerados materiales de ingeniería livianos, fabricados en su forma más simple con dos láminas externas que forman un sándwich con la estructura (o núcleo) hueca tipo panel, dándole rigidez y resistencia, siendo éste uno de los materiales más atractivos para la creación de pisos y paredes en lugares donde se requiere soportar cargas con un gran ahorro de peso en su estructura [1]. Esta tecnología se pretende desarrollar para uso masivo disminuyendo costos con la simplificación de los procesos y la utilización de materiales más económicos. Estos son conformados tanto por materiales simples como por materiales compuestos, donde sus propiedades dependen en parte por la geometría y el diseño aplicado. Los laminados están formados por paneles unidos entre sí por algún tipo de adhesivo u otra unión. Lo más usual es que cada lámina

externa esté reforzada con fibras y tenga una dirección preferente, de esta manera se obtiene un material ortotrópico, uniendo varias capas marcadamente anisotrópicas [2].

Sección Experimental

Para la elaboración de los paneles livianos se construyó un equipo ondulador de lámina, usado para la formación del núcleo de los paneles. Existen gran variedad de configuraciones de núcleos y adhesivos usados para consolidar paneles livianos. Aquí se plantea la utilización de celdas hexagonales de aluminio con un tamaño de celda de 8 mm. Aparte de su configuración, las propiedades mecánicas se pueden controlar variando el espesor y alto de lámina, además del tamaño de celda. Para este trabajo se diseñó y elaboró un equipo ondulador el cual es capaz de darle el doblé a la lámina en forma de medio hexágono. La [Figura 1](#) muestra la distribución de las piezas del equipo diseñado para un dimensionamiento versátil de núcleo [3].

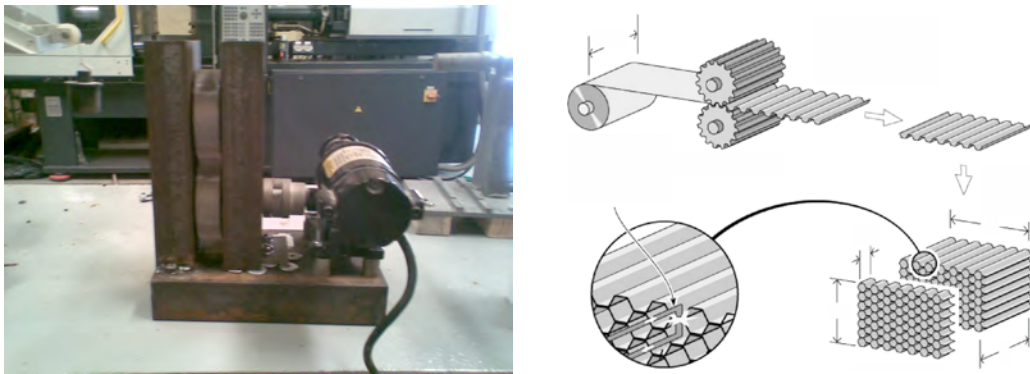


Figura 1. Prototipo del sistema de engranajes para el proceso de corrugado.

Los materiales de las caras externas de los paneles utilizados son aluminio comercial calibre 20 y láminas elaboradas con fibra de vidrio petatillo (4 manojos por pulgada) y resina poliéster. Para elaboración del núcleo se utilizó aluminio AISI 1100-H18 de Precision Brand calibre 0.2 mm [4]. La resina de poliéster utilizada para la elaboración de las caras externas es el modelo MR-250 de Poliformas, usada también como adhesivo para la consolidación del panel. Un adhesivo epóxico Devcon R2-42 es usado para la unión del arreglo aluminio/aluminio, usando un calibre de aluminio para las caras exteriores de 1.2 mm.

Una vez onduladas las láminas, éstas son apiladas ([Figura 2a](#)) para posteriormente unir las caras exteriores y consolidar el panel, como se aprecia en la [Figura 2b](#), en una muestra dimensionada para flexión.

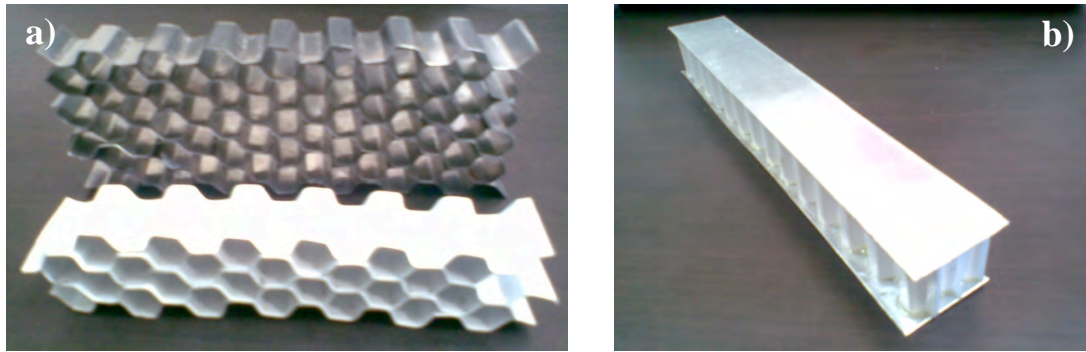


Figura 2. a) Estibado de laminas corrugadas conformando el núcleo para un sistema panel y b) Muestra de flexión de aluminio/aluminio con un adhesivo de poliéster.

Muestras de compresión [5] y flexión [6] fueron elaboradas y probadas para obtener los valores correspondientes de resistencia mecánica de estos arreglos. Todas las pruebas fueron llevadas a cabo en una máquina de pruebas universal Shimadzu SLFL-100KN. Las pruebas de compresión fueron realizadas a una velocidad de cabezal de 1mm/min, mientras que para las pruebas de flexión 2 mm/min fueron requeridas. Posterior a las pruebas los datos fueron recuperados y analizados en Excel de Microsoft.

Resultados y Discusión

Dos arreglos tipo panel fueron los más atractivos para evaluar en este trabajo, aluminio/aluminio y fibra vidrio-poliéster/aluminio, mientras que un sistema de aluminio/acero puede estar en consideración como arreglo especial.

Pruebas de compresión fueron realizadas a sistemas de aluminio/aluminio con resina poliéster para conocer el esfuerzo último del núcleo, donde como se puede apreciar en la [Figura 3](#), los resultados de esfuerzo máximo lograron valores de alrededor de 7 MPa, punto donde el núcleo del sistema colapsa súbitamente, a una deformación de alrededor del 15%.

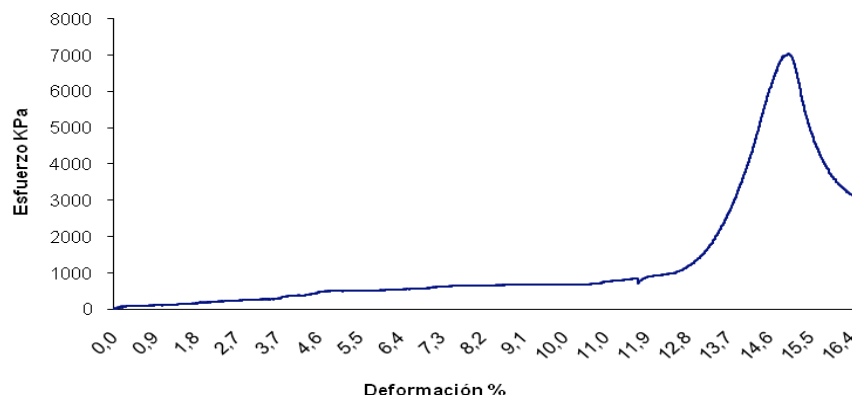


Figura 3. Muestra aluminio/aluminio probada a compresión a 1mm/min.

La Figura 4a muestra un panel que fue cargado a compresión hasta hacer colapsar el núcleo de aluminio, creando una deformación permanente como se observa más a detalle en la Figura 4b, mismo comportamiento observado en el resto de las muestras probadas aquí.

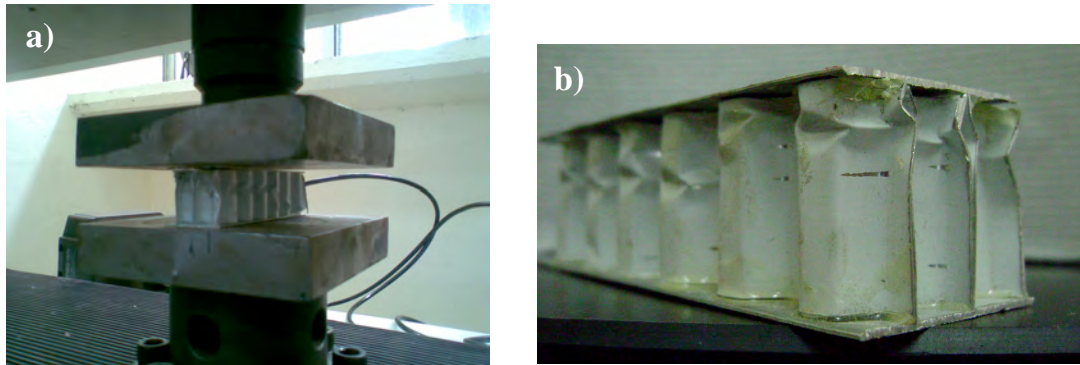


Figura 4. Muestra de aluminio/aluminio probada a compresión a 1mm/min.

Pruebas de flexión a un arreglo vidrio-poliéster/aluminio fueron realizadas a tres puntos a una velocidad de 2 mm/min. La Figura 5 muestra una gráfica representativa de las pruebas a flexión, donde se puede apreciar un incremento constante de carga hasta llegar a la falla. Aquí el adhesivo interfacial falla antes que el resto de sus componentes. El esfuerzo cortante en el núcleo alcanzado fue de 6.2 KPa y un esfuerzo máximo a flexión de 311 KPa. Aquí, la falla fue originada en la zona de la unión entre el núcleo y las caras externas, donde el adhesivo de poliéster alcanzó su máximo, desprendiéndose principalmente en las uniones del núcleo, mientras que la adhesión con las caras externas se mantuvo intacta, por ser el mismo adhesivo el que portaba la matriz del compuesto fibra vidrio-poliéster.

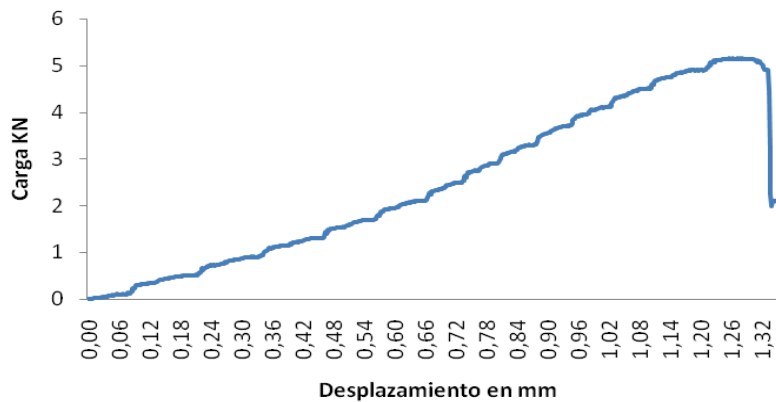


Figura 5. Muestra vidrio-poliéster/aluminio probada a flexión a 2 mm/min.

La prueba realizada al arreglo vidrio-poliéster/aluminio se muestra en la Figura 6, donde la imagen superior muestra la probeta durante la prueba, observándose una cara desprendida

del núcleo (parte superior derecha), donde la carga logró la falla de la muestra. Esto se complementa con la imagen inferior donde a través de la transparencia de la resina que contiene el compuesto, se puede apreciar el daño sufrido (la resina le da transparencia a la fibra de vidrio petatillo ahí presente), entre la lámina compuesta y el arreglo hexagonal de aluminio tipo panal.

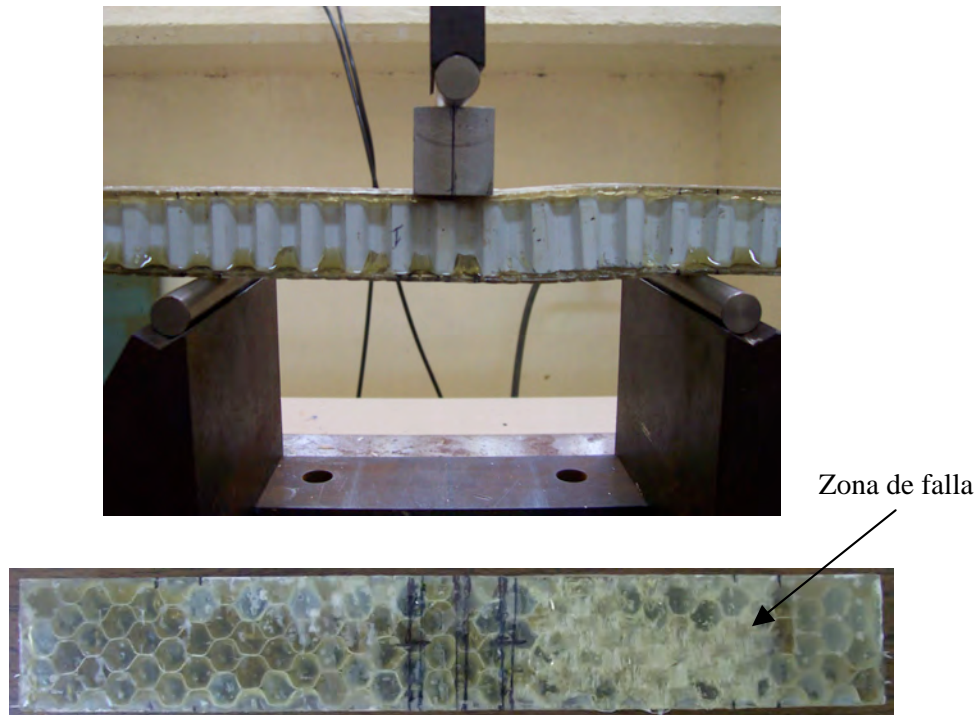


Figura 6. Prueba de flexión de muestra de un compuesto vidrio-poliéster/aluminio.

Pruebas de flexión a sistemas de aluminio/aluminio con adhesivo epóxico Devcon R2-42 fueron realizadas, como se representa con una gráfica en la [Figura 7](#). Aquí el esfuerzo máximo promedio en estos sistemas fue de 208 KPa, donde el cortante alcanzado en el núcleo fue de 3.25 KPa, inferior a los 6.2 alcanzados con el arreglo previo del sándwich vidrio-poliéster/aluminio, perfilando a este último como mejor candidato para estos arreglos.

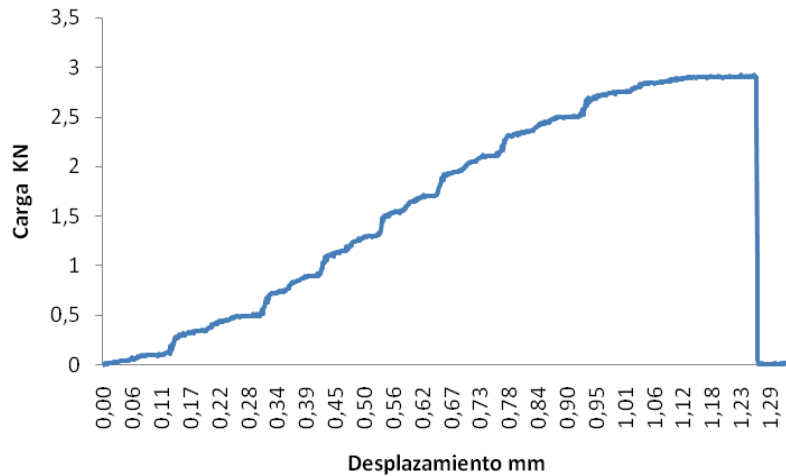


Figura 7. Muestra aluminio/aluminio probada a flexión a 2 mm/min.

Prueba de flexión a tres puntos realizada a muestras de aluminio/aluminio con un adhesivo epóxico Devcon R2-42 fueron realizadas, como se aprecia en la [Figura 8](#) con una muestra representativa. Aquí la resina se adhirió de mejor forma en el núcleo, mientras que la lámina superficial se desprendió limpiamente, siendo esta la cara inferior durante la prueba, zona de alta concentración de esfuerzos cortantes.

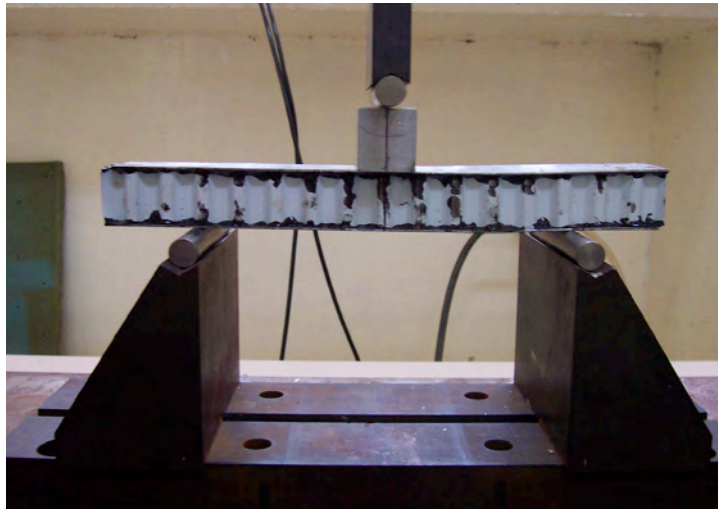


Figura 8. Prueba de flexión de muestra de un compuesto aluminio/aluminio.

Es necesario la optimización de la adhesión interfacial de las caras con el núcleo de estos sistemas que garantice la integridad del sistema hasta el punto en el que el núcleo colapse por flexión manteniéndose en una sola pieza. La pobre adhesión interfacial impidió que el arreglo alcanzara niveles de esfuerzo mayores como fue el caso del arreglo de vidrio-poliéster/aluminio.

Conclusiones

Este trabajo definió los parámetros de diseño de un sistema sándwich tipo panel, elaborando las partes necesarias para la creación de un panel, y poderle realizar pruebas de compresión y flexión, donde los resultados dieron la pauta para observar los puntos débiles de arreglos propuestos los cuales están siendo rediseñados para su optimización.

Los resultados en este trabajo muestran mejoras en la consolidación de los paneles donde los sistemas fibroreforzados vidrio-poliéster/aluminio han resultado con mejor resistencia a la flexión, pudiendo llegar a su máxima capacidad usando adhesivos más poderosos que eviten la falla en el núcleo de aluminio, trabajo realizado actualmente.

Referencias

- 1.- D. J. Sypeck, *Cellular Truss Core Sandwich Structures*, Springer, 2005.
- 2.- M. J. N. Jacobs, J. L. J. Van Dingenen, *Journal of Materials Science*. 2001, 36, 3137.
- 3.- Haydn N.G. Wadley, *Fabrication and Structural Performance of Periodic Cellular Metal Sandwich Structures*. 2003, 63, 2331.
- 4.- ASTM B209, *Standard Specification for Aluminum and Aluminum-Alloy Sheet and Plate*, 2000.
- 5.- ASTM 365, *Standard Test Method for Flatwise Compressive Properties of Sandwich Cores*, 2000.
- 6.- ASTM C393, *Standard Test Method for Flexural Properties of Sandwich Constructions*, 2000.

SIMPLIFICACIÓN EN LA ELABORACIÓN DE LAMINADOS FIBROREFORZADOS POR EL MÉTODO DE INFUSIÓN.

**J. Gonzalo Carrillo Baeza¹, Anhuar Xool Chuil²,
Cough Solís Fernando¹, Alejandro May Pat¹, Francis Avilés Cetina¹**

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. C. 43, No. 130, Chuburná de Hgo. C.P. 97200, Mérida, Yucatán, México - jgcb@cicy.mx, amay@cicy.mx, faviles@cicy.mx; ²Instituto Tecnológico Progreso – achuil@hotmail.com

Resumen – Los materiales compuestos fibroreforzados son materiales de ingeniería con una presencia cada vez más importante en el mercado. La elaboración de materiales compuestos con fibra de vidrio y resinas termofijas, incluyendo la popular resina de poliéster, elaborada por método de infusión, ha demostrado ser un método muy eficaz para la elaboración de piezas que requieren el máximo desempeño de estos materiales de ingeniería. Es bien sabido que los materiales que involucran la elaboración de estos materiales por la técnica de infusión, generan gran cantidad de desperdicios: bolsa de vacío, masilla selladora, mangueras, malla difusora y sangrador. Por ello se decidió estudiar un método más simple pero igual de efectivo, donde se puedan realizar los mismos trabajos con menos consumibles, mayor rapidez y a menor costo. Los trabajos realizados hasta el momento de sustitución o simplificación de materiales, han llevado a eliminar el uso de materiales de importación como la película plástica para la elaboración de la bolsa de vacío, usando bolsas de uso comercial obtenidas localmente, al igual que la sustitución de la masilla adhesiva de importación por una equivalente de adquisición local igualmente. El resultado obtenido en los laminados con la sustitución de estos materiales, permitió la obtención de laminados con la misma calidad de consolidación que los laminados obtenidos con métodos y materiales tradicionales.

Introducción

Entre las diversas técnicas asistidas con vacío, empleadas en sustitución de la laminación tradicional, las de infusión de resina líquida son las que mejor se adaptan a la producción en serie. Por ello día a día crece su empleo por aquellos astilleros y constructores que optan por mejorar la calidad de sus productos [1]. La laminación por infusión nace en los años 90 impulsada por las necesidades de la construcción de grandes estructuras en materiales compuestos de calidad [2]. Por aquel entonces la única alternativa a la laminación tradicional por contacto a molde abierto era la inyección de resina a presión dentro de un molde cerrado constituido por dos piezas [3]. La inyección, conocida también como RTM (Resin Transfer Moulding), resulta muy útil para construir piezas de forma repetitiva, sin embargo no es aplicable a piezas grandes por lo costoso de elaboración de moldes. El dominio de la tecnología del vacío, que permite sustituir los contramoldes por bolsas, impele a los pioneros de la infusión a combinar presión y vacío para lograr una mejor fluencia de la resina matriz a través de las capas de fibras de refuerzo de los laminados [3].

Sección Experimental

Los materiales remplazados para simplificar procesos de elaboración de laminados por infusión son mostrados en la [Figura 1](#). El lado izquierdo muestran los materiales que tradicionalmente se usan y adquieren del extranjero con diferentes proveedores. A continuación se describen los materiales usados y sustituidos que pueden observarse también en esta figura.

La bolsa de vacío es la que sella el sistema con presión negativa actuando como contramolde, de gran adaptabilidad y resistentes a los diversos tipos de resinas: poliéster, viniléster, epoxi y fenólicas. Aquí la película de nylon es ideal, en espesores hasta 75 micras y anchuras hasta 12 metros, según requiera el tamaño de la pieza y las condiciones

de trabajo. Disponibles para temperaturas de hasta 215 °C. La bolsa que sustituye la de nylon es una bolsa comercial de polietileno (PE) mucho más económica y de fácil adquisición. Esta tiene la limitante de no poderse usar a altas temperaturas por su menor punto de fusión (120 °C) en comparación con el nylon. La bolsa de polietileno, se elabora por termosellado, el cual elimina el uso de masilla, agiliza y abarata el proceso de manufactura. La película de PE para bolsas puede ser obtenida de los fabricantes directamente con un espesor determinado. Otra opción es adquirir bolsas ya armadas de buena calidad que normalmente se puede adquirir por kilo.

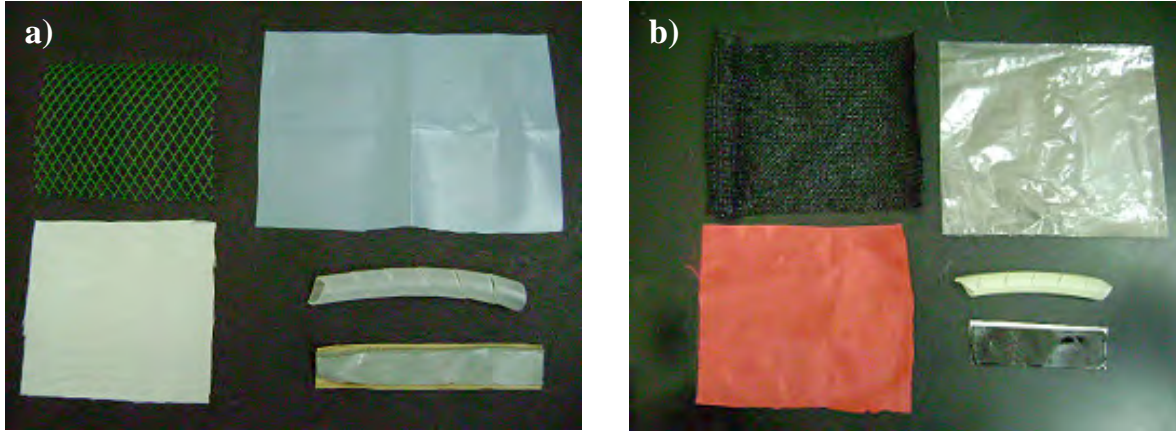


Figura 1. Materiales usados para la elaboración de laminados por infusión, a) material importado y b) material nacional.

El tubo en espiral para la distribución de resina es polietileno, necesarios para una buena difusión de la resina al material y para la adsorción del aire al sistema de vacío. Disponibles en 1/2" y 3/4", utilizado para asegurar una buena distribución de resina, abarcando todo lo ancho, garantizando un avance uniforme. Esta espiral de importación es sustituida por una espiral de polietileno marca Steren usada comúnmente para organizar cables de oficina, logrando el mismo efecto.

Una masilla de sellado (tacky tape) con alto poder de fijación, sirve para el cierre de los pliegues de la bolsa. Proporciona una superficie de sellado perfecta, es fácil de retirar y no deja residuos en el molde. Hay varios anchos disponibles y de distintas resistencias a la temperatura, hasta 200 °C, evitando que entre aire durante el vacío. Esta masilla normalmente importada, se sustituye por una de adquisición local, hule de butilo en cinta marca INSSU usada en refrigeración para aislado de tuberías.

La malla de distribución permite la circulación de la resina por el exterior del laminado. Es necesario el uso de un tejido antiadherente bajo la malla. En infusiones con el núcleo como medio conductor, puede eliminarse el uso de malla y el tejido pelable. En este caso la maya de difusión es cambiada por otra de poliéster que sirve comúnmente para dar sombra en jardines o invernaderos.

Tela antiadherente (peel ply) que como su nombre indica puede ser separada del laminado una vez solidificado. Disponibles en poliéster y nylon en gramajes entre 55 a 90 gr/m². En

algunas ocasiones, se hace difícil la operación de pelado dependiendo de la resina usada. Para ello existen tejidos con desmoldante para ayudar en esta tarea. Su función es poder eliminar del laminado la malla o tubos de distribución, o bien para obtener una superficie uniforme y rugosa para laminados posteriores sin necesidad de lijar. Disponibles para horno y autoclave hasta 190 °C. Esta tela fue sustituida por una tela de poliéster convencional que se vende en tiendas de mercería, la cual resultó funcionar de igual manera.

Una vez obtenido los materiales se pudieron realizar pruebas y ajustes necesarios para lograr los mismos resultados de laminado que se logran con los materiales ya probados y de uso común para esta técnica de infusión.

Resultados y Discusión

El armado de la bolsa de vacío fue mejorado con los materiales nacionales propuestos los cuales después de ajustes varios, funcionaron a la perfección. La [Figura 2](#) muestra el momento en que la resina es alimentada en el sistema promovida por vacío. Como puede observarse en las tres aristas, no se utilizó masilla para el armado de la bolsa, aquí se sellaron por termofusión, reduciendo material, costo y tiempo. Únicamente se utilizó masilla en solo un lado de la bolsa por donde fueron alimentados los componentes para el proceso de laminado. Es importante resaltar que con materiales donde se maneje gran volumen de resina, esta podría alcanzar temperaturas que excedan la de fusión del polietileno de baja densidad, rompiendo con el vacío necesario en este proceso.

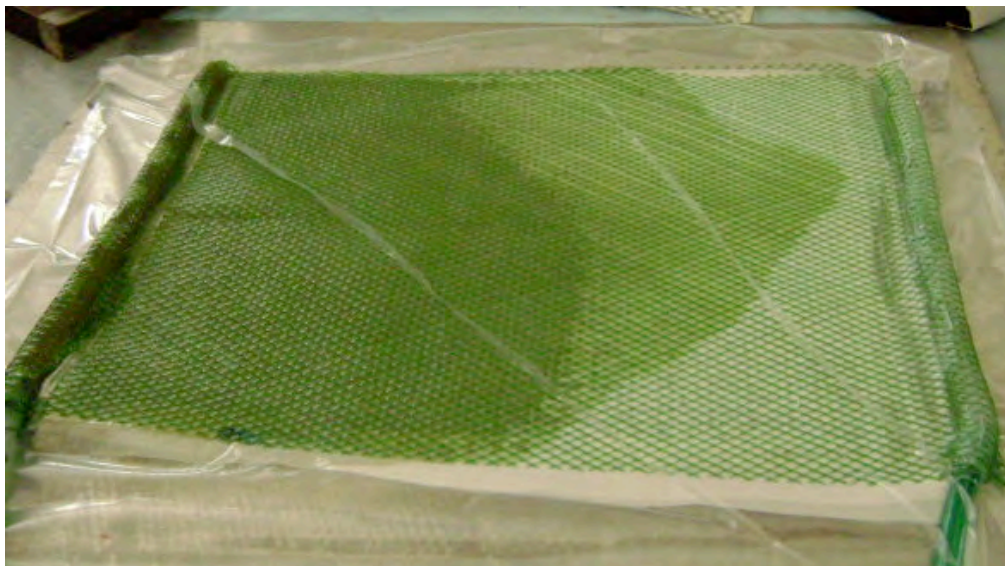


Figura 2. Laminado por el proceso de infusión de resina poliéster.

El resultado de infusión con materiales de procedencia nacional cumplieron su objetivo, logrando el curado de los laminados fibra de vidrio/poliéster de manera correcta. La [Figura 3](#) muestra el momento en el que la tela antiadherente es removida posterior al curado de la placa. La tela del compuesto usada aquí es fibra de vidrio petatillo la cual al ser embebida por la resina, desaparece su tramado casi por completo como se puede apreciar en la figura.



Figura 3. Lámina resultante del proceso de infusión.

Los materiales obtenidos de estos procesos están siendo usados para la construcción de paneles tipo sandwich con núcleo hueco para obtener sistemas livianos de ingeniería para usos estructurales.

Conclusiones

La industria de laminados de ingeniería es cada vez más competitiva, por ello la mejor solución para mantenerse en el mercado es economizar, reduciendo el uso de materiales consumibles, sustituyendo los materiales importados por productos locales, reduciendo costos.

Este trabajo consiste en ofrecer alternativas de materiales de fácil adquisición para sustituir aquellos que normalmente se importan. El resultado fue satisfactorio, pudiendo sustituir el 100% de los consumibles que originalmente fueron obtenidos en el extranjero, usando materiales locales económicos y de fácil adquisición.

Referencias

- 1.- A. Philippe, Proceso RTM: infusión por vacío, Barcelona, *15ª Jornadas de Materiales Compuestos/Plásticos Reforzados*, 2000.
- 2.- A. B. Dietrich, *Materiales Compuestos y Procesos de Fabricación de Embarcaciones*, Edición UPC, 2005.
- 3.- N. Kulkarni, H. Mahfuz, *Fatigue Failure Mechanism and Crack Growth in Foam Core Sandwich Composites Under Flexural Loading*, 2004; 23; 83.

MICROESTRUCTURA DE MATERIALES COMPUESTOS A BASE DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD Y POLIANILINA.

R. Cab-Ucán, I.M. Canul-Pacheco, J.J. Kú-Herrera, C.V. Cupul-Manzano y R.H. Cruz-Estrada.

Centro de Investigación Científica de Yucatán, Unidad de Materiales, Calle 43, No. 130, Colonia Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200, Mérida, Yucatán, México – rouss_ady@hotmail.com, icezol@hotmail.com, jesuskuh@cicy.mx, ccupul@cicy.mx, rhcruze@cicy.mx

Resumen – Se reporta sobre la preparación de materiales compuestos con polietileno de alta densidad (PEAD) y un complejo electro-conductor de polianilina (Panipol). El objetivo fue explorar la posibilidad de obtener materiales termoplásticos conductores con un tipo de microestructura definida, utilizando el proceso de extrusión, para posibles aplicaciones como materiales antiestáticos. La materia prima se caracterizó mediante diferentes técnicas analíticas como DSC, TGA, MFI y FTIR. Se prepararon mezclas PEAD- Panipol con contenidos desde 1 hasta 50% en peso de relleno conductor. La formulación y formación de los materiales compuestos se realizó en una línea de extrusión que constaba de un extrusor-doble husillo cónico corrotatorio Brabender, un dado capilar de 2 mm de diámetro, una tina de agua corriente para enfriar los extrudidos obtenidos y un jalador con rodillos de velocidad variable, cuyo fin fue ayudar a mantener la microestructura obtenida en el interior de los extrudidos. De los cordones obtenidos se tomaron muestras de 1 cm de longitud, las cuales se embebieron en resina, se cortaron en un microtomo y se analizaron por microscopía óptica empleando un microscopio Leica DMLM. Los resultados indican que hubo formación de estructuras alargadas de Panipol, especialmente en los cordones obtenidos con contenidos bajos de relleno conductor, las cuales estaban mayormente orientadas en la dirección de la extrusión. También se observó que a mayor cantidad del elemento conductor en la matriz, las partículas de éste tendían a coalescer formando conglomerados y grumos en perjuicio de la distribución y dispersión anteriormente obtenidas.

Introducción

Los materiales compuestos poliméricos electro-conductores son capaces de disipar cargas eléctricas en reposo (estática). La acumulación de cargas ha surgido como un problema grave en la actualidad, ya que en casos severos puede destruir componentes eléctricos y electrónicos delicados, o causar explosiones. Estas son algunas de las razones por las que se estudió sobre el procesamiento de mezclas de un polímero termoplástico comercial de uso común, como el PEAD reciclado, agregándole diferentes contenidos de Panipol, para la fabricación de materiales antiestáticos. Se experimentó a nivel laboratorio para obtener materiales compuestos en forma de cordones, con composiciones que variaron desde 1 hasta 50% en peso de Panipol. La técnica empleada en el proceso de elaboración de los cordones, es el de la deformación in-situ, que consta de un solo proceso y equipo para formar estructuras alargadas (idealmente fibras) electro-conductivas del relleno conductor en el interior de la matriz. Estudios anteriores de Ley-Bonilla y Rangel-Rodríguez sobre mezclas de Panipol con Polipropileno, demuestran que es factible lograrlo.

Sección Experimental

Materiales: PEAD grado extrusión, clave 56035. PEAD reciclado proveniente de tarimas color negro y naranja, adquirido de una empresa de cuyo responsable es el Sr. Sergio Ávila Esqueda (Calle Guayabo, No. 517 entre Tulipan y Nardo, Colonia Paraíso, Ciudad Rio Bravo, Tamaulipas). Panipol clave CXL300X35 compuesto de 25% en peso de sal Emeraldina y 75% de un compuesto orgánico de zinc.

El material reciclado se molió en un molino Pagani con una criba de 3 mm. La caracterización de la materia prima se llevó a cabo en varios equipos. En el DSC-7 y en el TGA-7 de Perkin Elmer, la rampa de calentamiento fue de 10°/min en atmósfera de nitrógeno. Para realizar el análisis de FTIR en un equipo Nicolet Prestige 460 se tuvieron que elaborar películas de los materiales. El valor de MFI se obtuvo de un equipo Kayeness a 190° y 120° para el PEAD y el Panipol respectivamente, en base a la norma ASTM D 1238-01.

El Panipol se secó en una estufa Fisher durante 48 hrs a 60° C, previo a la realización de las mezclas binarias con PEAD virgen y reciclado, en porcentajes desde 1 hasta 50% en peso de relleno conductor. La incorporación del complejo conductor a la matriz se realizó en un extrusor cónico de doble husillo Brabender tipo Mark II, a 190°C en el extrusor y 180°C en el dado de cordón de 2 mm, y a una velocidad de rotación de los husillos de 5 rpm. El diámetro final de los extrudidos estuvo entre 1 y 2.5 mm. Los cordones obtenidos se enfriaban en una tina con agua corriente y eran estirados por un jalador de rodillos de velocidad variable. El embobinado se hizo manualmente cuidando de no maltratar los extrudidos.

La caracterización por MEB de los materiales obtenidos, en un equipo JEOL 6360 LV, se realizó de la siguiente manera: Se seleccionaron varios extrudidos obtenidos a diferentes velocidades de jalado y se cortaron muestras de 1 cm de longitud, dividiéndolas longitudinalmente, las cuales se depositaron en viales con xileno para extraer la fase conductiva durante 7 días a temperatura ambiente. Al término de la extracción, las muestras se secaron en una estufa Blue M a 70°C durante 48 hrs para posteriormente ser observadas en el MEB.

Para la microscopía óptica se empleó un equipo Leica DMLM. Se cortaron muestras de 1 cm de extrudidos seleccionados y se embebieron en una resina de Araldite EM Media de Polysciences, curándose de acuerdo a las instrucciones de la hoja técnica del producto. Posteriormente se hicieron cortes transversales y longitudinales de 5 micras de espesor de cada muestra, en un Microtomo Microm HM 330 y se colocaron en un portaobjetos para ser posteriormente observadas.

Resultados y Discusión

Los resultados del TGA indican que la degradación importante del PEAD, tanto virgen como reciclado, inicia más allá de los 400°C. El Panipol inicia su descomposición a alrededor de los 200° C. Su temperatura de procesamiento no debe sobrepasar este límite.

Los análisis del DSC situaron en 125°C la temperatura de fusión del PEAD, tanto virgen como reciclado.

El FTIR mostró espectros similares para los polietilenos virgen y reciclado, y en el Panipol se confirmó la presencia de grupos funcionales pertenecientes al polímero conductor Polianilina.

En el MFI se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1. Resultados de la prueba de índice de fluidez.

Tipo de material	Índice de Fluidez (g/10 min)
PEAD virgen	3.5536
PEAD reciclado	6.8161
Panipol	5.3085

Como podemos observar, el Panipol tiene mayor fluidez que el PEAD virgen. Sin embargo, la fluidez del PEAD reciclado es mayor que la del Panipol. Esto hace suponer que durante el mezclado térmico de los componentes, el PEAD virgen deformará con relativa facilidad al Panipol, siendo posible que se formen estructuras alargadas del relleno conductor en el interior de la matriz. Es muy probable que este fenómeno no se dé en las mezclas de PEAD reciclado con Panipol.

Con respecto a la microscopía óptica, los resultados se discuten a continuación.

En la Figura 1 se puede observar tanto al polietileno virgen como al reciclado sin relleno conductor, por lo que no se aprecian los característicos puntos oscuros del Panipol.

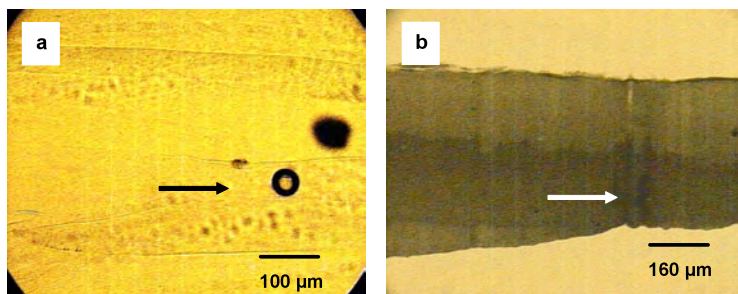


FIGURA 1. Micrografía óptica de la sección longitudinal del cordón de PEAD virgen (a) y reciclado (b).

En la Figura 2 se observa como el Panipol se distribuye en forma de estructuras alargadas en la dirección de la extrusión en el polietileno virgen, a diferencia del polietileno reciclado en el que, a pesar del color negro del extrudido, se alcanza a observar que la mayoría de las estructuras son cortas, ya que la matriz no alcanza a deformarlas debido a su menor viscosidad.

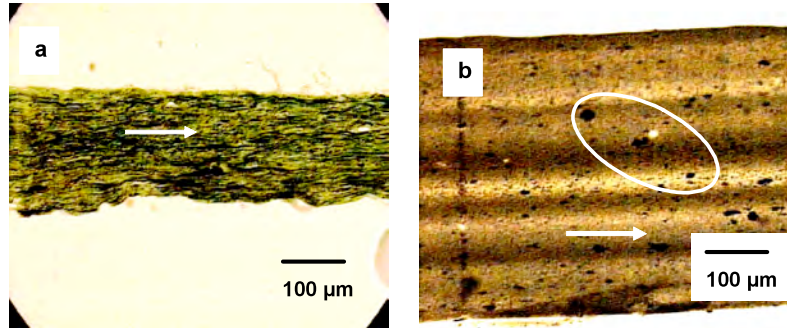


FIGURA 2. Micrografía óptica de la sección longitudinal del cordón con 20% en peso de Panipol, en PEAD virgen (a) y reciclado (b).

En la Figura 3 es evidente una buena distribución del Panipol con estructuras alargadas y continuas en buena parte para el polietileno virgen. Sin embargo, también se aprecian algunos grumos del relleno conductor que no lograron disgregarse. En la matriz de polietileno reciclado no se aprecia con claridad la formación de estructuras de Panipol, quizá debido al color negro en su mayor parte, del plástico empleado.

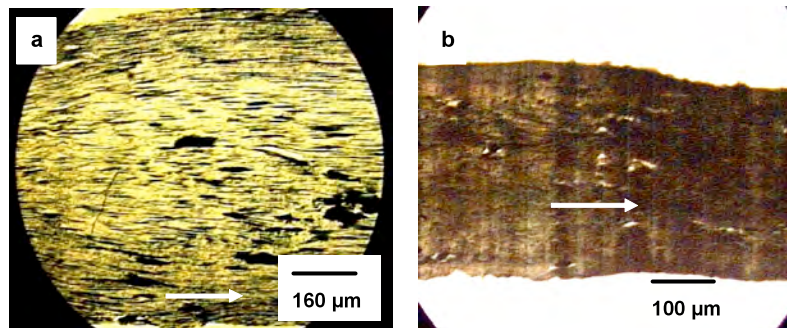


FIGURA 3. Micrografía óptica de la sección longitudinal del cordón con 50% en peso de Panipol, en PEAD virgen (a) y reciclado (b).

La microscopía electrónica no arrojó resultados lo suficientemente claros para comentarlos en esta ocasión. Los experimentos deben ser repetidos con mayor cuidado para obtener resultados confiables.

Conclusiones

Los resultados de la prueba de índice de fluidez mostraron que el polietileno reciclado tiene una viscosidad menor que la del relleno conductor. Se asume que esto es una causa probable por lo que en el mezclado térmico la matriz no logra deformar al Panipol en estructuras alargadas, formándose grumos principalmente.

En la microscopía óptica se observó que con la matriz de PEAD virgen, el Panipol se deforma en microestructuras alargadas generalmente bien distribuidas en la mayoría de los extrudidos. Sin embargo, en la matriz reciclada al parecer no se formaron las estructuras alargadas, lo que podría resultar en una baja conductividad a altas concentraciones del Panipol.

Estos resultados demuestran que es factible la formación de estructuras alargadas de un complejo conductor de Panipol en una matriz de PEAD, para la fabricación de cordones, mediante el proceso de deformación in-situ. Es decir, que las estructuras alargadas del complejo conductor se forman en el interior del extrudido en el momento del formado de éste.

Agradecimientos

Se agradece la valiosa colaboración de la Química Tanit Toledano Thompson, el Químico Wilberth Herrera Kao, el Químico Santiago Duarte Aranda y el Ing. César Martín Barrera. De igual forma, los autores agradecen al CONACYT por el financiamiento de este trabajo a través del proyecto SEP-2004-C01-46395.

Referencias

1. Cupul Carlos V, Cruz Ricardo H, Caballero Alejandra y Rangel Luis M. *Información tecnológica* 2008, 19(2), 69-79.
2. L. M. Rangel Rodríguez, Tesis de Licenciatura, Instituto Tecnológico de Mérida, 2007.
3. R. A. Ley Bonilla, Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán, 2006.
4. Technical Data Sheet 128, Araldite EM Media, Polysciences Inc., 2005.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS INICIADORES ATRP Y AGENTES RAFT

J. Guillermo Soriano-Moro, Judith Percino, Víctor Chapela, Margarita Cerón

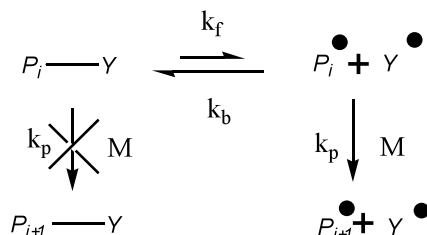
*Laboratorio de Polímeros-Centro de Química, Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Complejo de Ciencias Edif. 194, 22 Sur y San Claudio Puebla, Puebla, 72570
guillermo.soriano@icbuap.buap.mx, jpercino@siu.buap.mx, vchapela@siu.buap.mx, mceron@siu.buap.mx*

Resumen – Se reporta la síntesis y caracterización de 2 iniciadores ATRP y 2 agentes RAFT, los cuales contienen en su estructura grupos R idénticos a los radicales generados durante la polimerización de los monómeros (S)- α -metilbencilmecrilamida (S- α -MBMA) y α -metilbencilmecrilato (α -MBM). Tal estrategia permitirá optimizar el carácter viviente/controlado en las polimerizaciones ATRP y RAFT de tales monómeros. La síntesis de los iniciadores ATRP (halogenuros de alquilo) se llevo a cabo mediante una reacción de condensación entre un alcohol o una amina con un halogenuro de acilo, en tanto que los agentes RAFT se prepararon a partir de reactivos de Grignard/disulfuro de carbono con halogenuros de alquilo. La caracterización de los agentes de control se llevo a cabo por IR, RMN y masas

Introducción

El interés científico por obtener polímeros con estructuras bien definidas o con arquitecturas macromoleculares complejas ha generado el desarrollo de diversas metodologías de síntesis. Dichas técnicas conocidas como CRP (por sus siglas en ingles Controlled Radical Polymerization), tiene por objeto incrementar gradualmente el tamaño de las cadenas a medida que avanza la reacción de polimerización (Esquema 1). La ventaja que ofrecen las técnicas de CRP sobre la polimerización por radicales libres convencional es que se pueden producir macromoléculas con peso molecular predeterminado, baja polidispersidad y copolímeros en bloques, peine, ramificados, estrella, etc. a partir de una gran variedad de monómeros. Entre las técnicas CRP desarrolladas, sobresalen las polimerizaciones controladas por transferencia de átomo (ATRP) y por reacciones reversibles de adición-fragmentación (RAFT) debido a que pueden llevarse a cabo adecuadamente bajo una amplia gama de condiciones de reacción.[1] No obstante, el éxito de alguna de las técnicas radica en la adecuada selección del controlador. Es decir, del sistema iniciador/complejo catalítico en ATRP y del agente de transferencia en el caso de RAFT. Recientemente, se ha reportado un estudio sistemático del efecto que ejerce la estructura química del iniciador ATRP sobre el ciclo de activación-desactivación. Al respecto, se encontró que los bromuros con grupos alquílicos terciarios tienen una mayor velocidad de activación para transferir el halógeno al complejo catalítico que sus análogos clorados.[2] Además, el uso de grupos con estructuras idénticas a los que se generan por parte de los radicales en propagación, es una estrategia que ha permitido tener un mejor control en las polimerizaciones ATRP de diversos monómeros comerciales (estireno, metacrilato de metilo, etc.). De igual importancia resulta la selección adecuada del agente de transferencia RAFT. Sí bien los ditiobenzoatos han mostrado tener un intervalo amplio de acción, existen en la práctica muchos cuestionamiento sobre el uso generalizado de dichos compuestos por controlar adecuadamente reacciones de polimerización de

monómeros muy específicos.[3, 4] Así, nuevos agentes de control que contengan isómeros al del radical propagante a controlar.[5] Los resultados obtenidos muestran que tal estrategia aumenta el carácter viviente/controlado de los sistemas hasta ahora evaluados. Por lo que, el uso de nuevos monómeros a polymerizar requiere del diseño y síntesis de nuevos agentes de control, ya sean iniciadores ATRP o agentes RAFT. En este trabajo se sintetizaron dos iniciadores ATRP y dos agentes RAFT que contienen en su estructura isómeros del radical generado durante la reacción de polymerización de los monómeros (S)-metilbencilmetacrilamida ((S)-MBMA) y del metilbencilmetacrilato (MBM) como se muestra en la Figura 1.



Esquema 1 Reacciones reversibles de activación-desactivación que experimenta el radical propagante P_1^\bullet en los sistemas de CRP y sus correspondientes constantes de reacción

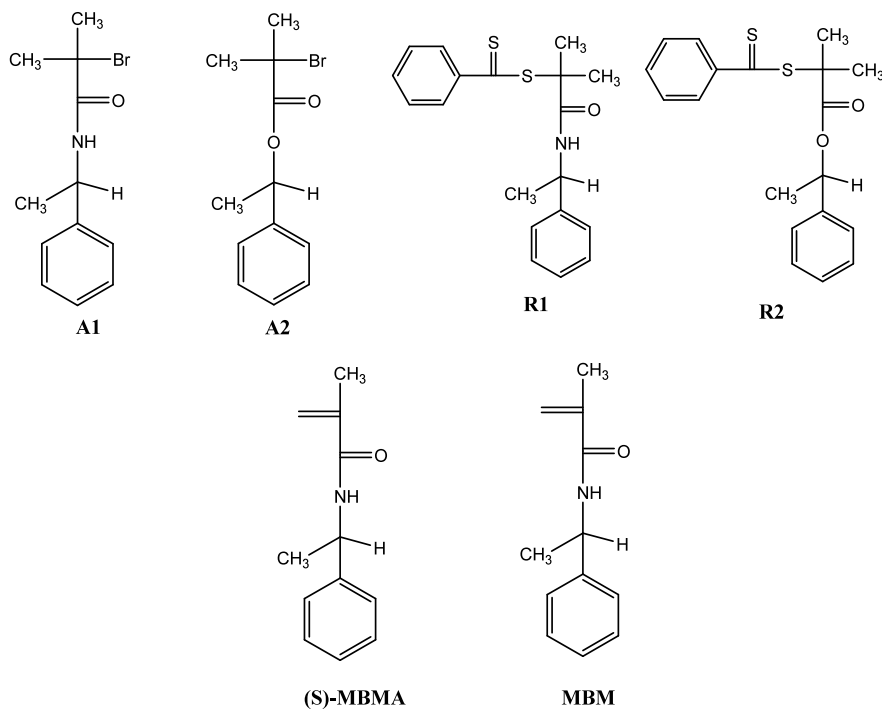


Figura 2 Iniciadores ATRP (A1 y A2), agentes RAFT (R1 y R2) y monómeros vinílicos ((S)-MBMA) y MBM)

Sección Experimental

Síntesis de A1 ((N-metilbencil) 2-metil-2-bromopropanamida)

El sistema de reacción constó de un matraz bola de 25 ml de capacidad provisto con agitación magnética, refrigerante y embudo de adición graduado, el matraz fue sumergido

en un baño de hielo para mantener la temperatura de reacción cercana a los 0 °C. En el matraz se colocaron 6.3 ml de metilbencilamina (0.055 moles) y lentamente se adicionaron 6.7 ml de bromuro de 2-bromo-2-metilpropionilo (0.055 moles) por 40 minutos. La reacción se dejó agitar por espacio de 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente, la mezcla de reacción se filtro y se precipito en agua formándose un sólido color beige, el cual fue purificado con hexano obteniéndose cristales blancos, con un rendimiento del 60 %.

Síntesis de A2 (2-metil-2-bromo propianato de metilbencilo)

La síntesis de A2 se efectuó en un sistema idéntico al descrito previamente. En este caso se colocaron 5 ml de metilbencilalcohol (0.041 moles) y lentamente se adicionaron 5.6 ml de bromuro de 2-bromo-2-metilpropionilo (0.045 moles) por espacio de 40 minutos. Posterior a la adición, la mezcla de reacción se dejó agitar por 24 h a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se lavo con agua destilada, generando un líquido aceitoso color amarillo claro, con un rendimiento del 72 %.

Síntesis de R1 y R2

La síntesis de R1 y R2 se efectuaron siguiendo el procedimiento de Chiefari [6] a partir de compuestos de Grignard con disulfuro de carbono y la adición subsecuente de un halogenuro de alquilo. Los halogenuros de alquilo en la reacción fueron A1 y A2, respectivamente. En ambos casos, se partió de la preparación del Grignard, para lo cual se colocaron 0.202 g de Mg (0.0083 moles) en solución de 10 ml de THF recién destilado en un sistema de reacción bajo condiciones inertes. Se goteo lentamente 1.30 g de bromobenceno (0.0083 moles), la reacción inicio cuando se observo un aumento en la temperatura de la reacción cercana a los 40 °C. Terminada la adición del bromobenceno, la reacción se mantuvo a 40 °C con agitación por dos horas. Posteriormente, se adicionaron de forma gradual 0.633 g (0.0083 moles) de CS₂, en esta etapa se observó un cambio de coloración en la mezcla de reacción de verde grisácea a rojo, nuevamente se dejo agitando por 2 horas mas, para después adicionar 1.57 g (0.0058 moles) de A1 o de A2. Para el caso de R1 el halogenuro de alquilo se adiciono en solución y se dejo en agitación por 12 h. Posteriormente, a la mezcla de reacción se le efectuaron lavados con agua y hexano. La fase orgánica se seco con sulfato de magnesio anhidro. Actualmente se realizan pruebas para obtener los compuestos R1 y R2 totalmente puros.

Resultados y Discusión

La caracterización de los iniciadores ATRP A1 y A2 se realizó por espectrometría de masas, espectroscopía de Infrarrojo (IR) y de Resonancia Magnética Nuclear de ¹H. El ion molecular obtenido para A1 y A2 fue de 269 y 270, respectivamente, dichos valores corresponden al peso molecular de cada iniciador. La Figura 2 muestra el espectro de IR de A1, las bandas a 1649 y 1534 cm⁻¹ son características de amida I y amida II, mientras que para A2 la banda ubicada a 1731 cm⁻¹ (Figura 3) corresponde al grupo C=O del ester, la ausencia de la banda a 1816 cm⁻¹ del halogenuro de acilo empleado en la síntesis de A2 confirma que tal banda corresponde al carbonilo del ester.

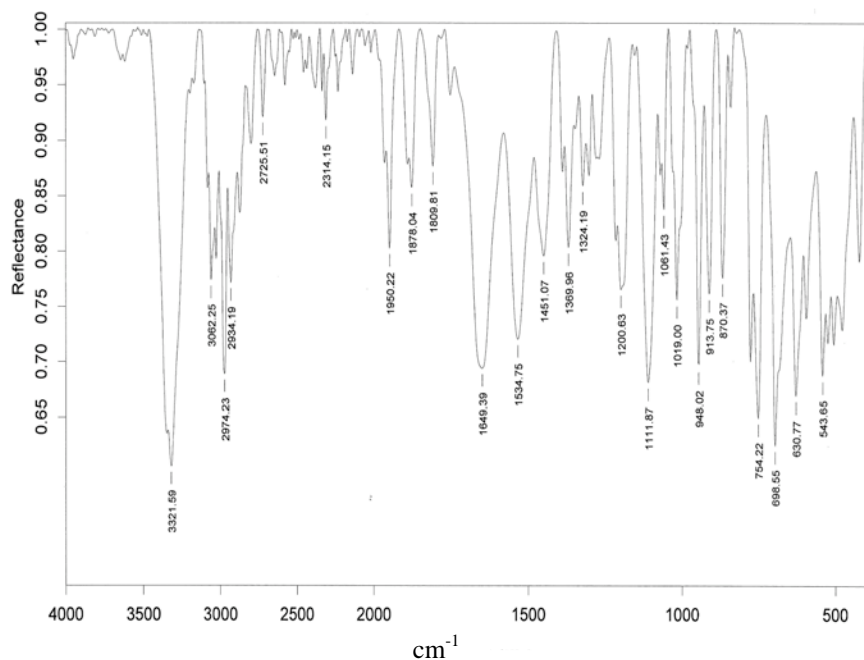


Figure 2 – Espectro de IR para el iniciador A1

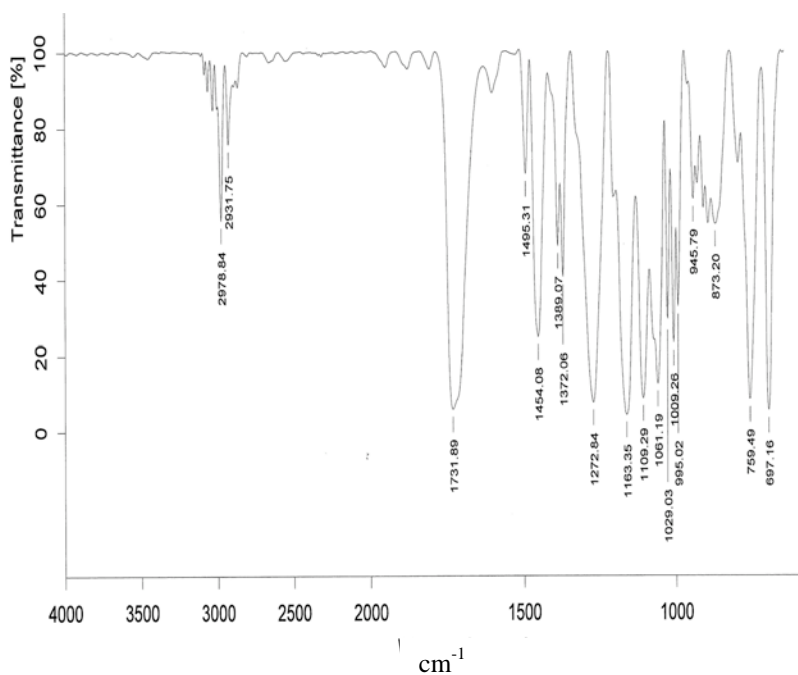


Figure 3 – Espectro de IR para el iniciador A2

El espectro de RMN ^1H de A1 se muestra en la Figura 4, la asignación a los desplazamientos químicos observados es la siguiente: a 7.36 ppm se encuentran los protones aromáticos, a 6.98 ppm corresponde al protón de la amina, en 5.06 ppm se encuentra el protón de carbono quiral, la señal a 1.98 ppm corresponde a los dos grupos metilos en posición α al carbono unido al átomo de bromo, finalmente el desplazamiento de 1.53 ppm corresponde a los protones del grupo metilo unido al carbono quiral.

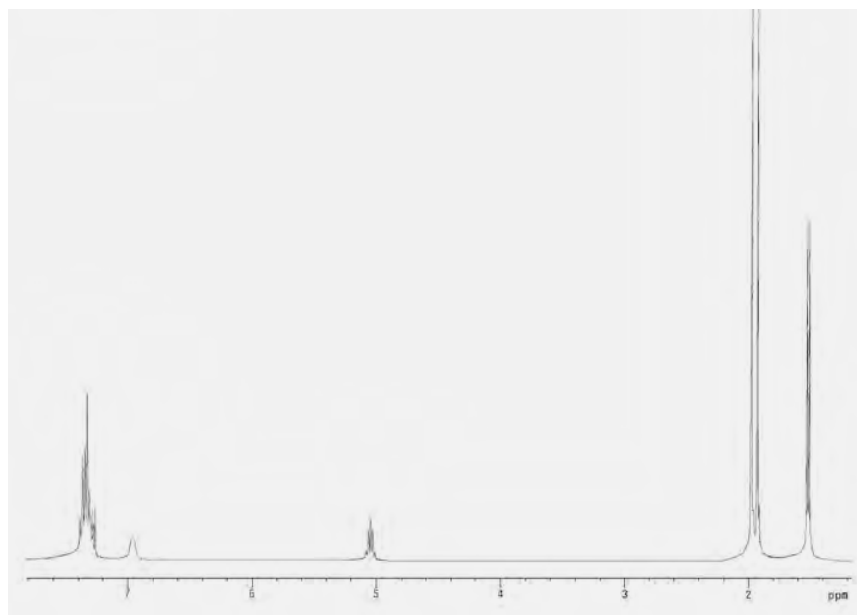


Figure 4 – Espectro de RMN ^1H correspondiente a A1

En la Figura 5 se muestra el espectro de RMN ^1H del iniciador A2, la asignación a los desplazamientos químicos observados es la siguiente: a 7.38 ppm se encuentran los protones aromáticos, a 5.93 ppm se encuentra el protón de carbono terciario, la señal a 1.95 ppm corresponde a los dos grupos metilos en posición α al carbono unido al átomo de bromo, finalmente el desplazamiento de 1.58 ppm corresponde a los protones del grupo metilo unido al carbono terciario.

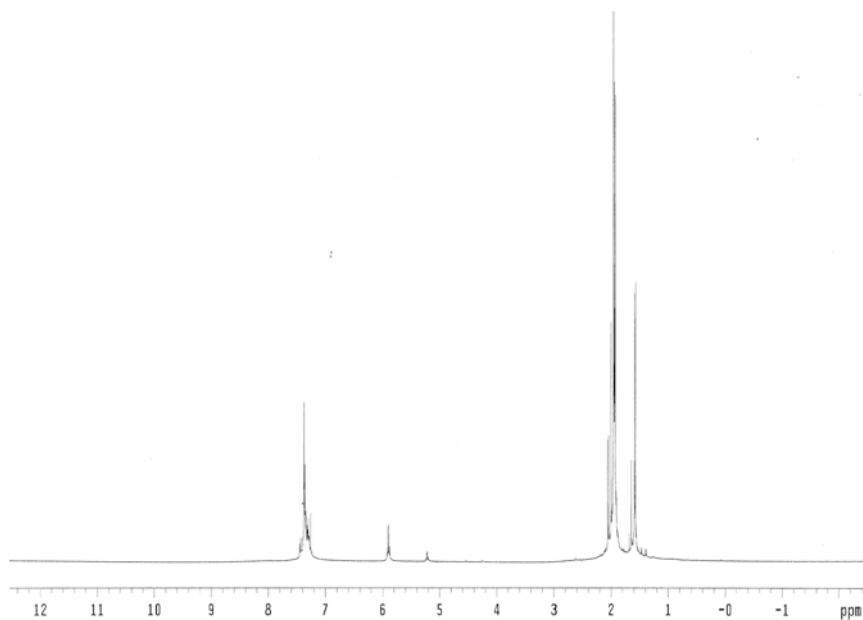


Figure 5 – Espectro de RMN ^1H correspondiente a A2

Conclusiones

Es factible sintetizar nuevos iniciadores ATRP con rendimientos buenos, a partir de la reacción de condensación de un alcohol o una amina con un halogenuro de acilo. La importancia de dichos iniciadores radica en el hecho que contienen en su estructura grupos R isómeros a los radicales generados durante la polimerización de los monómeros *S*- α -MBMA y α -MBM. La propuesta optimizará el carácter viviente/controlado en las polimerizaciones ATRP de tales monómeros. Adicionalmente, los bromuros sintetizados permiten obtener agentes RAFT mediante el uso de agentes de Grignard.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la VIEP-BUAP el apoyo otorgado a través de los proyectos PEZM-NAT08-G y CHCV-NAT09-G

Referencias

1. W. A. Braunecker; K. Matyjaszewski *Prog. Polym. Sci.* 2007. 32, 93.
2. W. Tang; K. Matyjaszewski *Macromolecules* 2007. 40, 1858.
3. A. Favier *Macromol. Rapid. Commun.* 2006. 27, 653.
4. C. Barner-Kowollik; B. Charleux; M. L. Coote; M. Drache; T. Fukuda; A. Goto; B. Klumperman; A. B. Lowe; J. B. McLeary, G. Moad; M. Monteiro; R. D. Sanderson; M. P. Tonge; P. Vana *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2006, 44, 5809
5. G. Moad; E. Rizzardo; S. H. Thang *Aust. J. Chem.*, 2006, 59, 669.
6. J. Chiefari; F. Ercole; J. Krstina; J. Jeffery; T. P. T. Le; R. T. A. Mayadunne; G. F. Meijs; C. L. Moad; G. Moad; E. Rizzardo; S. H. Thang *Macromolecules*, 1998. 31, 5559

EVALUACIÓN PRELIMINAR DEL USO DE LÁMINAS ONDULADAS OBTENIDAS CON RESIDUOS DE MADERA Y PLÁSTICOS RECICLADOS COMO DISPOSITIVOS DE SOMBRA

R. Mejía-Gamiño¹, C.V. Cupul-Manzano¹, M.A. Rivero-Ayala¹, J. Guillén-Mallete¹, R.H. Cruz-Estrada¹, M.M. Pérez-Sánchez² y C. García-Gómez³.

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, Unidad de Materiales, Calle 43, No. 130, Colonia Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200, Mérida, Yucatán, México – rodolfo@cicy.mx, ccupul@cicy.mx, riam@cicy.mx, jguillen@cicy.mx, rhcruze@cicy.mx. ²Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Yucatán, Av. Industrias no Contaminantes por Periférico Norte, Apdo. Postal 150 Cordemex, Mérida, Yucatán, México - sperez@uady.mx. ³Facultad de Arquitectura, Universidad Autónoma de Yucatán, Calle 50 s/n x 57 y 59, Centro Ex- Convento de la Mejorada, C.P. 97000, Mérida, Yucatán, México - ggomez@uady.mx

Resumen – El presente estudio se realizó con el fin de comparar la sensación de confort térmico producida por láminas onduladas elaboradas con residuos de madera y HDPE reciclado (madera plástica), con la ofrecida por otros productos comúnmente utilizados para techumbre (láminas galvanizadas, de poliacrílico, de fibrocemento y de cartón). Para efectuar la comparación, todas las láminas se evaluaron bajo las mismas condiciones. Para esto se construyeron 5 maquetas con características similares a la de una habitación, diferenciándose sólo por el material del techo. Los modelos se hicieron con materiales reciclables y de fácil adquisición. El trabajo consistió en exponer los modelos a la intemperie para evaluar el efecto de las condiciones climáticas reales que prevalecen en la Cd. de Mérida Yucatán. Se monitoreó la temperatura interior y exterior de los modelos, además de la radiación solar y la velocidad y temperatura de los vientos. Los resultados indican que fue la radiación solar el principal factor que afectó la temperatura interior en los modelos estudiados, ya que para niveles bajos de irradiancia, las temperaturas tendieron a disminuir. El color del elemento de techumbre resultó ser importante, siendo la lámina galvanizada la que ofreció la sensación más fresca debido a su acabado reflejante de los rayos del sol. La rugosidad de la madera plástica favoreció la eliminación de calor por convección, pero su tonalidad oscura propició que lo absorbiera por radiación solar (95%). Sin embargo, el impacto ambiental al usar láminas de madera plástica es menos severo.

Introducción

En este trabajo se construyen 5 maquetas semejantes a una habitación, que permitirán comparar la respuesta térmica de una lámina ondulada empleada como techo, fabricada a base de residuos de madera y plásticos reciclados, con la respuesta de otros materiales (lámina de poliacrílico, lámina galvanizada, lámina de fibrocemento y lámina de cartón) que se utilizan para la misma función. Todos ellos sometidos y evaluados bajo las mismas condiciones climáticas.

El trabajo se centra en evaluar la respuesta al clima de la región de la lámina elaborada a base de residuos de madera y plásticos reciclados (“madera plástica”). Además, en comparar y determinar, en base a la temperatura interior de los modelos, si la lámina ondulada fabricada con materiales reciclados es la que ofrece la mejor sensación de confort térmico.

Se pretende además descubrir algunas de las causas de su comportamiento térmico y proponer modificaciones en la elaboración o en los acabados de la lámina ondulada

fabricada con madera plástica, para obtener una sensación "más fresca" al emplearla como elemento de techumbre.

Sección Experimental

Se describe paso a paso la construcción de uno de los modelos. El proceso es similar para las maquetas en las que se emplearon los diferentes tipos de láminas.

Se decidió que la inclinación de las láminas en forma de techo para el modelo fuera de 13° (Figura 1a). La colocación de la lámina se hizo con las ondulaciones paralelas al lado más pequeño del modelo. Cómo se desea monitorear únicamente la contribución de la lámina a la temperatura interior, se forró con cartón de aproximadamente medio centímetro de espesor, el interior del modelo para aislarlo del calor de las paredes (Figura 1b).



Figura 1. Trazado del ángulo de inclinación (a) y forrado interior de la caja (b).

Posteriormente, para dirigir al centro del modelo la punta del termopar que registraría la temperatura interior, se elaboró una pequeña plataforma y se le adhirió un popote para guiar al alambre termopar desde el exterior del modelo. El agujero por donde se introducirá el termopar, será el único acceso (Figura 2a y 2b).

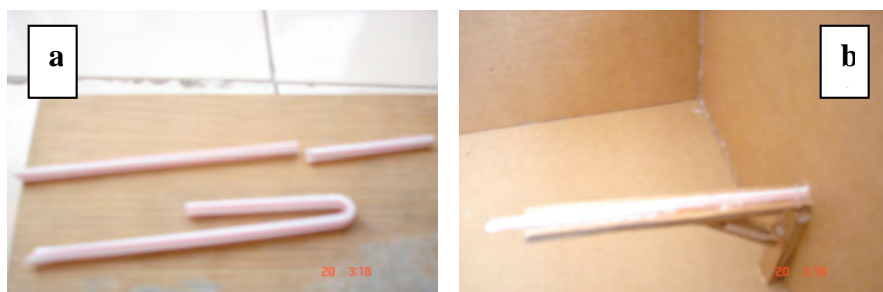


Figura 2. Colocación del termopar en el interior de la maqueta.

Finalmente, se colocó la lámina que serviría como techo al modelo y se sellaron todas las pequeñas aberturas con silicón (Figura 3a).

Los modelos a evaluar se situaron en el techo de un edificio, con una orientación definida, de tal manera que nada pudiera hacerles sombra y estuviesen aislados de lugares concurridos (Figura 3b). Los modelos se posicionaron sobre la línea este-oeste con una separación de 70 cm entre ellos, con la inclinación de la lámina hacia el sur (debido a que,

según la proyección solar estereográfica para la fecha de las pruebas, el medio día solar tenía al sol ligeramente hacia el sur).



Figura 3. Modelo terminado (a) y posicionamiento de los diferentes modelos (b).

En la Figura 4 se muestran los puntos donde se realizó el monitoreo de los datos. Los equipos empleados fueron un termopar TM45 con varios sensores tipo K para medir la temperatura interior del modelo, un anemómetro Van Prober Sper Scientific para medir la velocidad y temperatura del viento circundante y un piranómetro LI189 para medir la irradiancia global. A la izquierda se observa la forma de tomar la temperatura interior del modelo. A la derecha, los puntos donde se midieron la velocidad del viento, la temperatura del aire, la temperatura ambiente y la irradiancia (si la punta del sensor estaba sombreada, se movía a un lugar expuesto al sol). Todos los datos se registraban cada media hora y esto se realizó durante varios días.

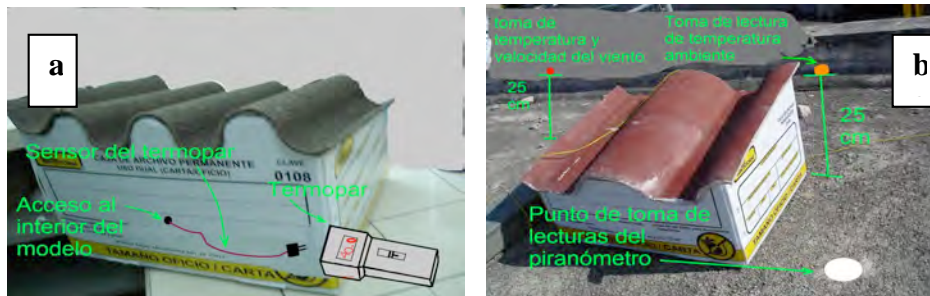


Figura 4. Forma de tomar la temperatura interior del modelo (a) y puntos de monitoreo de los valores restantes (b).

Resultados y Discusión

La transferencia de calor se da muy pocas veces por medio de un solo método (conducción, convección o radiación); generalmente existe una acción conjunta de los tres métodos, pero siempre alguno se muestra dominante. En el caso de los modelos que se evaluaron en este trabajo, el calor llegó por radiación solar, calentó el techo del edificio donde se realizó el experimento, calentó el techo de los modelos y sus paredes expuestas al sol, pero la circulación de aire exterior extrajo parte de ese calor. Después, el calor se movió por conducción a través de las paredes y de las láminas de los modelos, y las superficies interiores transmitieron el calor, por convección, al aire que se encontraba encerrado dentro del modelo.

A su vez, el techo del edificio donde se colocaron los modelos, después de absorber calor por radiación solar, calentó el aire por encima de éste, lo que hizo que la temperatura ambiente registrada durante la prueba fuera muy elevada, incluso superior a la temperatura máxima reportada por una estación meteorológica cercana.

En los siguientes gráficos de resultados, aunque fueron monitoreados, no se reportan los datos subjetivos de la nubosidad ni de la frecuencia de las rachas de viento; tampoco se graficó la irradiancia. Todos estos datos se utilizaron en la interpretación del comportamiento de las curvas de resultados.

Aunque se elaboraron gráficos de datos de todos los días que duró del experimento, únicamente se presentan los más representativos.

En la Figura 5 se observa que las curvas conservan la misma tendencia en todo el día, es decir. El modelo con lámina de poliacrílico es el más caliente de todos, seguido del modelo con lámina de cartón. El comportamiento más semejante lo presentan los modelos con láminas de fibrocemento y de madera plástica, siendo la más fresca el modelo con lámina galvanizada. Las curvas siguientes son la de la temperatura ambiente y la de la temperatura del viento circundante.

Después de la 1:30 de la tarde las rachas de viento disminuyeron, por lo que disminuyó la pérdida de calor por convección de los modelos, reduciéndose la velocidad de disminución de la temperatura interna. Un factor muy importante es el comportamiento de la irradiancia del sol cuando no existe nubosidad, ya que la temperatura interior de los modelos sigue esta misma tendencia.

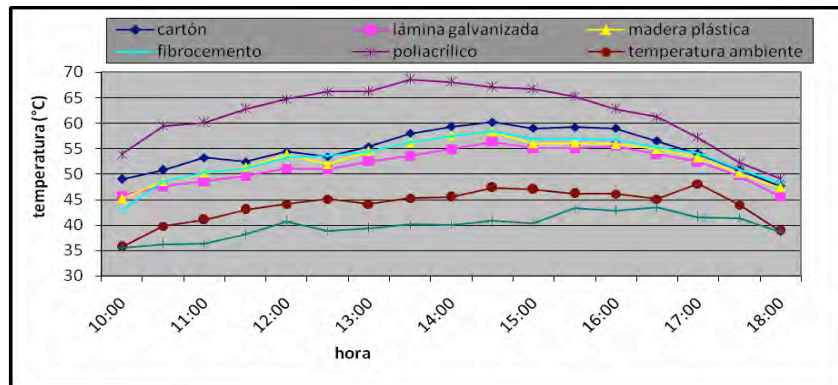


Figura 5. Comportamiento de la temperatura interior del modelo en el día 4.

En la Figura 6 se observa que las curvas están más cercanas unas de otras. Los cambios de temperatura son un poco más pronunciados pues aparecen varios picos. La temperatura del modelo con lámina de poliacrílico se comportó muy similar al del modelo con lámina de cartón. Las otras tres láminas también son muy parecidas en su comportamiento, siendo nuevamente el modelo con lámina galvanizada el más fresco.

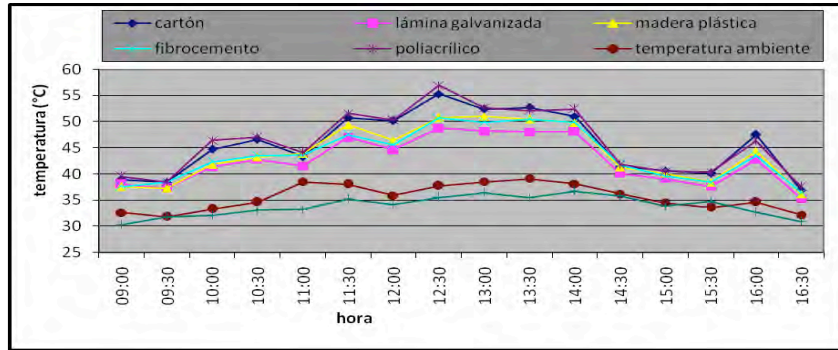


Figura 6. Comportamiento de la temperatura interior del modelo en el día 7.

En la Figura 7 se observa que las curvas de temperatura están más cercanas unas de otras que en el gráfico anterior. Sin embargo, se puede decir que el modelo con lámina galvanizada siguió siendo el más fresco de todos.

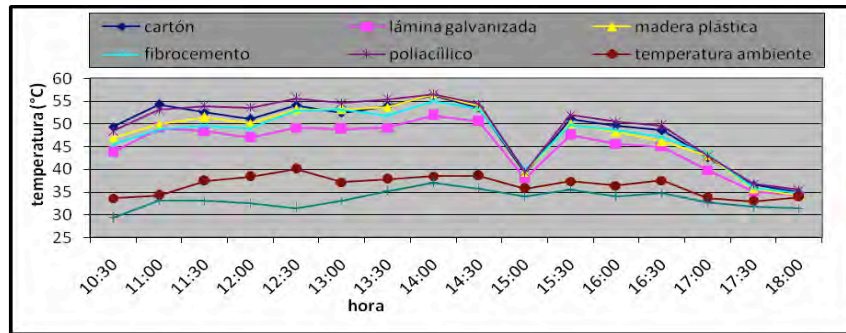


Figura 7. Comportamiento de la temperatura interior del modelo en el día 8.

Conclusiones

Haber comparado la lámina de madera plástica como material para protección solar con otras de uso similar, nos da una idea general de su función. La “competencia” de ésta lámina por ofrecer la segunda mejor sensación de frescura, de entre las que se compararon, abre la posibilidad de seleccionarla como una buena opción, si en un futuro se decide producirla como lámina para protección solar. Además, por estar elaborada con material reciclado, su producción ofrecería un bajo impacto ambiental y también podría tener un bajo costo de producción.

La radiación solar fue el principal modificador en la temperatura interior de los modelos, pues en los momentos con nubosidad y menos irradiancia, las temperaturas tuvieron la tendencia a disminuir.

El color de acabado es muy importante ya que el modelo con lámina galvanizada, de acuerdo con todas las características y condiciones del experimento, fue el más fresco de todos. Esto probablemente se deba a que el acabado brillante de la lámina le permite absorber menos radiación solar (aproximadamente el 66%) que las otras láminas. Por otro lado, sabemos que la lámina de poliacrílico es blanca, color poco absorbente, pero no es completamente opaca, por lo que parte de la radiación se transmite a través de ella y calienta el interior del volumen, siendo la maqueta fabricada con ella de las más calurosas.

La rugosidad de la madera plástica favorece la pérdida de calor por convección, pero el acabado oscuro le hace ganar mucho calor por radiación solar. De acuerdo con los valores de absorptividad solar, el color del acabado le hace absorber el 95% de la radiación solar, que se convierte en energía térmica.

El color del acabado podría cambiarse por uno más claro, para rechazar una mayor proporción de la radiación solar y lograr mayor frescura en el modelo con lámina de madera plástica.

El modelo con lámina de cartón resultó ser de los más calurosos, pero la lámina es de las más utilizadas en la región como techumbre, debido a su bajo costo. Sería mejor opción la techumbre de madera plástica debido a que es “más fresca” y posiblemente más económica.

Agradecimientos

Se agradece al Fondo Mixto CONACyT-Gobierno del Estado de Yucatán el apoyo financiero a través del proyecto YUC-2008-C06-107327.

Referencias

1. Beckman, William A. y Duffie, Jhon A., *Solar Engineering of Thermal Process*, 3ra. Edición, ed. John Wiley and Sons, Inc., USA 2006.
2. Tiwari, G. N., *Solar Energy, Fundamental, Design, Modeling and Applications*, ed. Alpha Science International, New Delhi, 2002.
3. Kreith, Frank y Bohn, Mark S., *Principios de Transferencia de Calor*, 6ta. Edición, ed. Thomson Learning.
4. Incropera, Frank P. y DeWitt, David P., *Fundamentos de Transferencia de Calor*, 4ta. Edición, ed. Prentice Hall, México, 1999.
5. Pitts, Donald R. y Sissom, Leighton E., *Teoría y Problemas de Transferencia de Calor*, traducción de la 1ra. Edición, ed. McGraw-Hill, Colombia, 1979.

DISPOSITIVO DE LIBERACIÓN SIMULTÁNEA DE DOS ESFERAS: ESTUDIO DEL DESCENSO EN UN FLUIDO VISCOELÁSTICO.

R. Montie¹, I. Garduño², A. E. Chavez³ y ¹O. Manero.

¹Área de Polímeros, Depto. de Física, DCBI Universidad Autónoma

Metropolitana-Iztapalapa, A.P. 55-534, México, D. F., 09340. - luar@xanum.uam.mx

²Instituto de Investigaciones en Materiales - igarduno@gmail.com - manero@servidor.unam.mx y ³Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 70-360. México, D. F., 04510, - enriqc@yahoo.com,

Se diseñó y construyó un dispositivo que permite la liberación simultánea de dos esferas para el estudio de su descenso en un fluido viscoelástico. En particular, se analiza el efecto del movimiento de la primera esfera sobre la segunda variando la distancia inicial entre ambas, el proceso de estructuración del fluido, así como también la presencia de cauda negativa y su influencia sobre la velocidad de descenso de las esferas. Para garantizar la reproducibilidad, factibilidad y definición de las condiciones iniciales del sistema esferas-fluido, el dispositivo de liberación se encuentra inmerso totalmente en el fluido. El diseño del dispositivo permite tanto la variación del diámetro de las esferas (1" a 1/8"), como la distancia inicial entre ellas (0 - 15 cm). El sistema se mantiene estable ya que la liberación de las esferas se realiza por medio de un pequeño y súbito movimiento de las agujas liberadoras. El dispositivo diseñado es de gran versatilidad y de operación sencilla. Se presentan el diseño del dispositivo y los resultados preliminares del estudio.

Introducción

En la fase inicial de este trabajo, se diseñó y construyó un equipo de sedimentación de partículas con el cual se estudiaron dos fluidos, uno Newtoniano y otro viscoelástico (polímero asociativo). Ambos fluidos se caracterizaron por medio de pruebas reológicas en flujo cortante simple y flujo oscilatorio de pequeña amplitud. Una vez realizadas las pruebas de descenso de esferas, el buen funcionamiento del sistema de sedimentación se comprobó mediante la reproducción de la ley de Stokes en el coeficiente de arrastre del fluido Newtoniano. Para el caso del polímero asociativo, se calcularon los factores de corrección de la velocidad de la esfera por efectos de pared, encontrándose que para la zona en que los efectos de adelgazamiento no son muy notorios, se observa una reducción del factor de corrección de la velocidad del 15 % con respecto al valor de un fluido Newtoniano confinado, el cual está dentro del intervalo reportado en la literatura. Posteriormente, cuando los efectos de adelgazamiento son más notorios, se observa que la disminución del factor de corrección es más pronunciada. En la obtención del tiempo de relajación para el cálculo del número de Weissenberg se utilizó el modelo de Bautista-Manero.

Como una segunda etapa del desarrollo de los experimentos, se pretende estudiar la variación del factor de corrección de la velocidad por efectos de pared y el flujo alrededor de la esfera manteniendo la relación de diámetros esfera-tubo constante, dentro de un intervalo amplio de números de Weissenberg. Así mismo, se utilizará la técnica de PIV (velocimetría por imagen de partículas) para analizar los campos de flujo alrededor de la esfera y también determinar la presencia y/o formación de la estela negativa. Esta se desarrolla a medida que se incrementa el número de Weissenberg con la contribución del flujo extensional uniaxial en la zona de la cauda. Con los resultados experimentales

obtenidos, se empleará el modelo modificado de Bautista-Manero en la obtención del esfuerzo extensional (N_1), el cual junto con el número de Weissenberg, serán utilizados en la búsqueda de un criterio que permita predecir la formación de la estela negativa en estos fluidos.

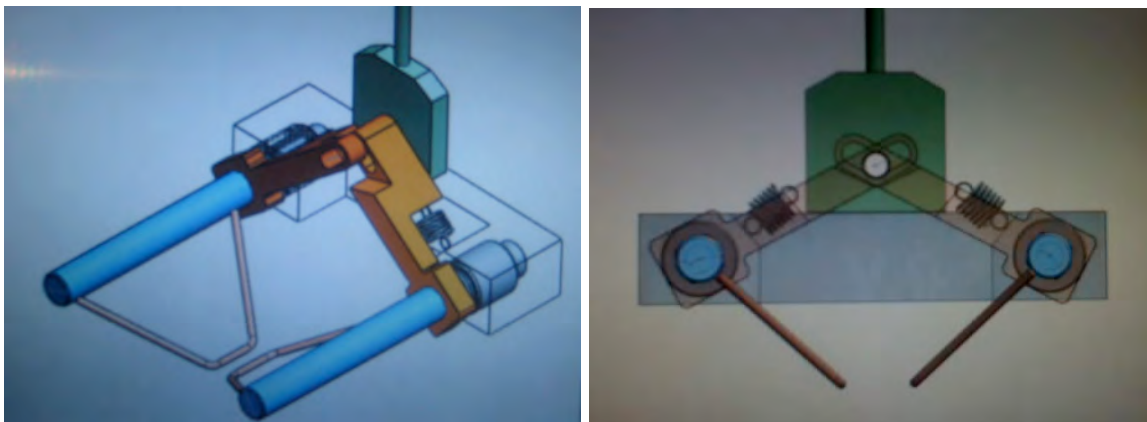
Para la realización de la segunda etapa, se diseñó y construyó un dispositivo que permite la liberación simultánea de dos esferas para el estudio de su descenso en un fluido viscoelástico. En particular, se analiza el efecto del movimiento de la primera esfera sobre la segunda variando la distancia inicial entre ambas, el proceso de estructuración del fluido, así como también la presencia de cauda negativa y su influencia sobre la velocidad de descenso de las esferas. Para garantizar la reproducibilidad, factibilidad y definición de las condiciones iniciales del sistema esferas-fluido, el dispositivo de liberación se encuentra inmerso totalmente en el fluido. El diseño del dispositivo permite tanto la variación del diámetro de las esferas (1" a 1/8"), como la distancia inicial entre ellas (0-15 cm). El sistema se mantiene estable ya que la liberación de las esferas se realiza por medio de un pequeño y súbito movimiento de las agujas liberadoras. El mecanismo de liberación de esferas permite la liberación de esferas de diferentes materiales y varios números de Weissenberg en los diferentes experimentos.

Sección Experimental

El dispositivo diseñado es de gran versatilidad y de operación sencilla. Se presentan la calibración del dispositivo y algunos resultados preliminares del estudio.

En las Figuras 1 y 2 se muestran fotografías un dibujo y del dispositivo de liberación de cada esfera, el cual garantiza un descenso de la esfera a partir de velocidad cero, sin rotación y con perturbación casi nula del fluido que rodea a la esfera.

Resultados y Discusión



(a)



(b)

Figura 1. (a)- Dibujos de los dispositivos de liberación de esferas y (b)- Fotografía del conjunto armado.

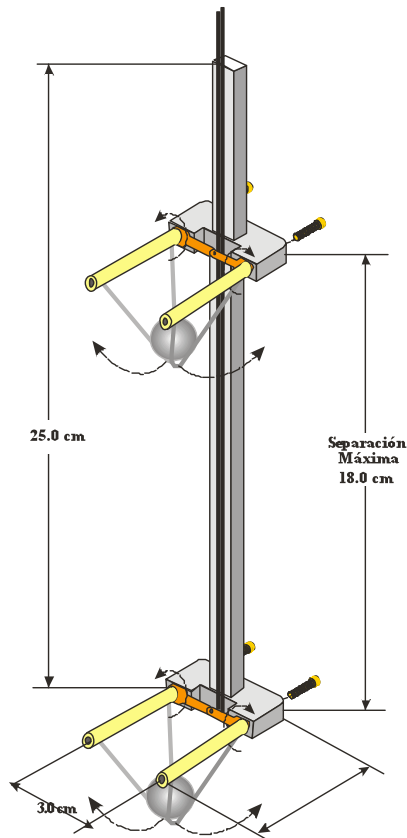


Figura 2. Diseño del sistema de liberación en distancia variable.

Figure X – Insertar figuras en formato libre y escribir la leyenda correspondiente en la parte inferior con Times New Roman 10).

El sistema de descenso consta de un tubo de vidrio cilíndrico de 120 cm de longitud y 12.7 cm de diámetro interno en el cual se encuentra contenido el fluido en el que se hacen descender las esferas. El tubo cilíndrico se encuentra dentro de un tanque rectangular de vidrio de 150 cm de altura y 20.5 cm de longitud en sus otras caras. El tanque contiene un fluido (H_2O) con un índice de refracción muy similar al del material de construcción del tanque (vidrio) para eliminar los efectos de refracción en la superficie curva de la interfase cilindro-agua. Así mismo, en el tanque se encuentra incluido un sistema controlador externo de temperatura que sirve también para minimizar las fluctuaciones en la temperatura ambiental.

Se espera que en el análisis de los resultados se cumplan las predicciones del modelo para la viscosidad en flujo cortante simple y para la primera diferencia de esfuerzos normales que se presentan en Figuras 3 y 4 [1].

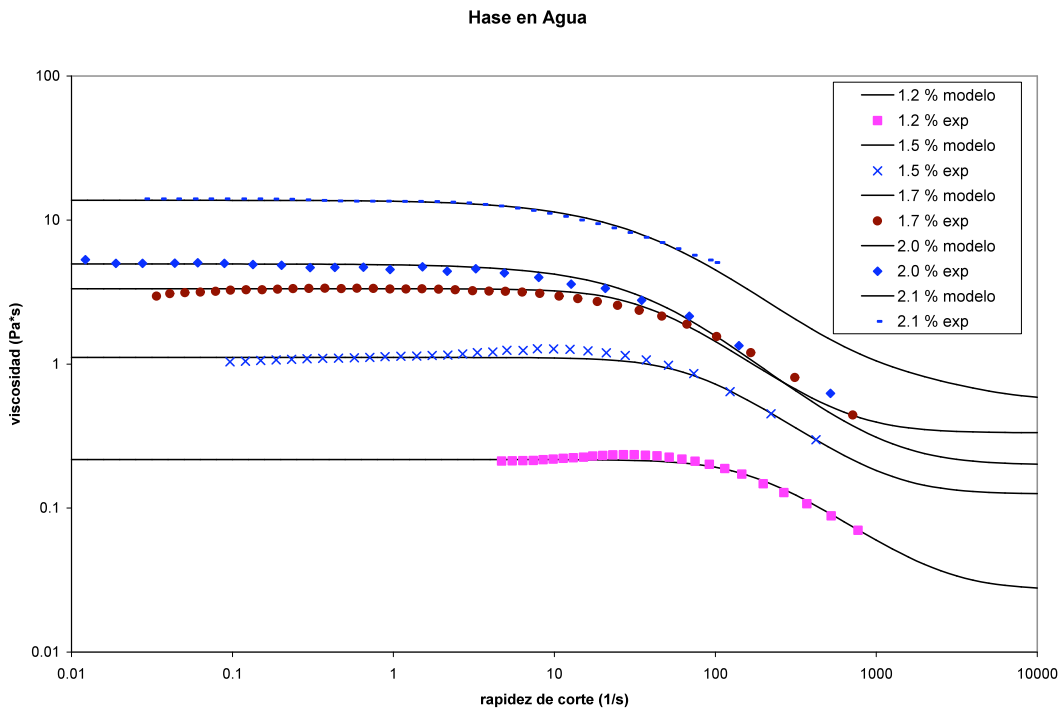


Figura 3. - Predicciones del modelo para la viscosidad en flujo cortante simple.

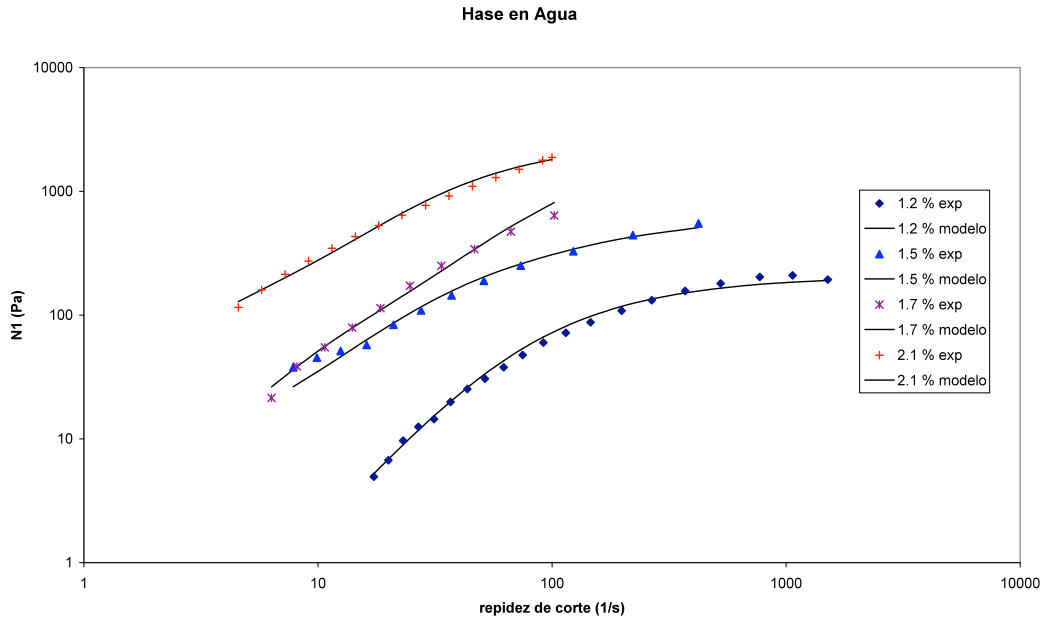


Figura 4. Predicciones del modelo para la primera diferencia de esfuerzos normales.

Conclusiones

Se considera que con las predicciones del modelo de Bautista-Manero y con el aparato diseñado, se puede obtener parámetros confiables de la primera diferencia de esfuerzos normales en corte simple (N_1), y de los esfuerzos extensionales ($\Delta \tau_{ext}$), de tal forma que se pueda establecer con buena aproximación, un criterio de formación ($N_1/\Delta \tau_{ext} = \text{grande}$) de la cauda negativa. Así mismo, el efecto que tiene el movimiento de la primera esfera sobre la segunda será examinado en relación al tiempo de reestructuración del material, para evaluar posibles efectos de tixotropía en este fluido complejo.

Referencias

1. A. J. Mendoza-Fuentes, R. Montiel, R. Zenit, and O. Manero, *Physics of Fluids* 21, 033104 82009).

PREPARACION DE NANOCOMPUESTOS DE HULE NATURAL/ORGANOARCILLA VIA LATEX Y MEDIANTE MEZCLADO EN FUNDIDO

M. Valera-Zaragoza¹, L. P. Rivas-Vázquez¹, R. Suárez-Orduña¹, E. Ramírez-Vargas², F. J. Medellín-Rodríguez³

¹Universidad del Papaloapan, Circuito Central 200, Parque Industrial, Tuxtepec, Oaxaca, 68301, México. - mvalera@unpa.edu.mx; privas@unpa.edu.mx; rsuarez@unpa.edu.mx; ²Centro de Investigación en Química Aplicada, México (CIQA) – evargas@ciqa.mx; ³Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas/UASLP – francmr@uaslp.mx

Resumen – Se presenta un método de preparación de nanocompuestos de hule natural/organoarcilla a partir de la incorporación de montmorillonita modificada orgánicamente sobre látex obtenido directamente del árbol de hule. La fluidez propia del látex permitió la dispersión de la arcilla en placas nanométricas. La arcilla fue agregada a baja temperatura, menor a 10 °C para evitar la coagulación del hule. La separación de las placas de arcilla como un efecto del confinamiento de las cadenas de hule en las galerías del silicato fue determinada por difracción de rayos-X. Se obtuvieron diversas estructuras desde tactoides hasta una morfología intercalada, dependiendo de las condiciones de preparación, temperatura y contenido de arcilla, donde la concentración máxima permitida de arcilla fue del 4 % en peso. El comportamiento térmico, las características de flama y las posibles interacciones químicas fueron también analizados por TGA, DSC, pruebas de flamabilidad y FTIR. Los materiales compuestos fueron comparados con aquellos obtenidos mediante mezclado en fundido. En este último método, se utilizó un extrusor monohusillo, modificado para medianos y altos esfuerzos de corte. Los resultados fueron entonces evaluados en función del método de preparación y de las características propias de los componentes.

Introducción.

En los últimos años, se ha incrementado el estudio sobre la obtención de nanocompuestos polímero-silicatos laminares (nanoarcillas) debido al favorable incremento de sus propiedades físicas, mecánicas térmicas, de flama y de barrera a gases, causadas por la dispersión nanométrica (exfoliación) sobre una matriz polimérica, de las placas de una arcilla proveniente de la familia 2:1 filosilicatos, cuya forma estructural de dos capas tetraédricas de óxido de silicio unidas a una capa intermedia octaédrica de hidróxido de aluminio, generan como consecuencia una lámina o placa de aproximadamente 1 nm de espesor y algunos cientos de nanómetros en sus dos dimensiones restantes¹. La alta relación de aspecto (largo/espesor, ~300 nm/1 nm) y la separación de placas por fuerzas débiles de Van der Waals permiten que pequeñas estructuras moleculares puedan confinarse naturalmente entre las placas, por ejemplo, moléculas de agua y cationes de sodio, estas últimas especies químicas compensan cargas negativas formadas por sustituciones internas de átomos de hierro por aluminio. Entonces, el carácter natural de los silicatos o arcillas de este tipo es hidrofílico. Para cambiar este comportamiento a uno organofílico, que permita posibles interacciones con moléculas poliméricas, es indispensable sustituir los cationes de sodio del espacio interplaca por especies orgánicas derivadas de amonio cuaternario. Una vez que la arcilla es modificada, el polímero puede ingresar en la galería de la arcilla dependiendo de diversos factores, tales como la polaridad del polímero y las características físicas y químicas del sustituyente orgánico. Se ha reportado que el método de obtención de los compuestos polímero-arcilla también afecta la dispersión de las nanoplacas². El método

preferente utilizado para la obtención de diversos nanocompuestos ha sido el mezclado en fundido, debido a la ausencia de disolvente y la factibilidad de favorecer la dispersión a través de esfuerzos de corte, causados por una determinada configuración del husillo y por las condiciones de procesamiento.

El hule natural es un polímero obtenido a partir del árbol *hevea brasiliensis*, el cual es prolifero en zonas cálido-húmedas, tales como la zona del Papaloapan, en la región sureste del país. De acuerdo a las condiciones de cultivo y edad del árbol pueden obtenerse diferentes calidades de látex y porcentaje de hule. Siendo el hule uno de los polímeros utilizados en una gran cantidad de productos de uso común, es importante el estudio sobre la modificación de este polímero para incrementar su desempeño o bien obtener nuevos materiales con características únicas. Jurkowska et al.³, prepararon compuestos de hule natural con montmorillonita, a través de un mezclador interno, y obtuvieron incrementos importantes en las propiedades mecánicas del compuesto. Sin embargo, mencionan que se requiere una mayor investigación en las condiciones de mezclado para mejorar la micro o nanohomogeneidad de la arcilla en el hule. Cataldo et al.⁴, reportaron la preparación de compuestos de hule nanoestructurados con montmorillonita utilizando tolueno como disolvente. Los resultados mostraron incrementos importantes en las propiedades mecánicas a bajo contenido de arcilla, del 5 al 10 phr. Pramanik et al.⁵, también desarrollaron nanocompuestos de elastómeros por el método de mezclado en solución. Los resultados mostraron que los nanocompuestos obtenidos por el método de solución, también presentan altas propiedades mecánicas y mecánicas dinámicas. Mathew et al.⁶, prepararon nanocompuestos de hule natural-silicatos, y reportaron cambios en la viscosidad y en las propiedades como efecto de la dispersión de los silicatos en el hule.

La intención del presente trabajo es estudiar y desarrollar materiales nanocompuestos a partir de hule natural, aprovechando este recurso de la región y generando nuevos compuestos para futuras aplicaciones específicas.

Sección Experimental.

Materiales.

El hule fue obtenido directamente del árbol de hule del tipo *hevea brasiliensis*. Los árboles utilizados fueron procedentes de injertos y tenían un diámetro promedio de 30 cm. Las arcillas utilizadas provinieron de Southern Clay. Corresponden a la serie cloisites, denominadas como: arcilla natural de sodio (MMTNa⁺). cloisite 20A (C20A), cloisite 15A (C15A) y cloisite 30B, (C30B). A excepción de la arcilla natural, las demás contienen un modificante orgánico derivado de amonio cuaternario. El modificante orgánico para C20A y C15A fue dimetil ditallhidrogenado amonio cuaternario y para C30B fue metil tallow, bis-2-hidroxietil amonio cuaternario.

Preparación de los compuestos.

A partir del árbol de hule, se obtuvo el látex, sin agregar agentes coagulantes. El látex fue entonces filtrado y almacenado en refrigeración durante 1 hora para evitar la coagulación

por temperatura. Posteriormente, bajo agitación (~600 rpm) y en condiciones de baja temperatura menor a 10 °C fue agregada lentamente la arcilla, previamente secada durante 3 horas a 80 °C. La concentración de arcilla utilizada fue del 4 % en peso con respecto al contenido de hule en el látex. Esta concentración fue establecida en base al incremento de viscosidad del sistema látex y a las referencias de dispersión de arcillas en polímeros, (aproximadamente 5 % en peso). Una vez mezclado el látex con la arcilla, permaneció en las condiciones de agitación y baja temperatura durante 2 horas. Posteriormente, la mezcla en emulsión fue coagulada en metanol destilado, a un proceso lento (mediante goteo). Los productos coagulados fueron comprimidos hasta obtener una homogeneidad en el espesor y reducir la cantidad de disolvente interna. Después, fueron secados bajo condiciones atmosféricas durante 1 semana.

Caracterización de los compuestos hule/arcilla.

Las partículas micrométricas fueron observadas mediante un microscopio óptico Olympus BH-2 a 100x y a 1000x. El análisis de FTIR se llevó a cabo en un espectrómetro infrarrojo Perkin Elmer. Spectrum 100, con accesorio de ATR universal. Los difractogramas fueron medidos en un difractor de rayos-X Bruker AXS, D8 Advance, con un generador de radiación de CuK, con filtro de Ni. Los difractogramas se realizaron de 3 a 50° en 2θ, a una velocidad de barrido de 0.6 grados/min y con una intensidad de 30 mA y voltaje de 40 kV.

Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra una prueba de dispersión de la arcilla C20A en xileno, observada en un microscopio óptico a 100x. Aun cuando la dispersión fue visiblemente buena al ojo humano (presenta transparencia), mediante el microscopio fue posible ver partículas micrométricas. La arcilla en polvo está dividida en partículas de este tamaño y mayores, donde cada partícula contiene una gran cantidad de placas apiladas formando aglomerados. El resultado muestra que es posible trabajar con un disolvente adecuado que disperse convenientemente la arcilla, para después ser agregado a un polímero en solución. En nuestro caso, trabajamos directamente con el látex como medio de dispersión.

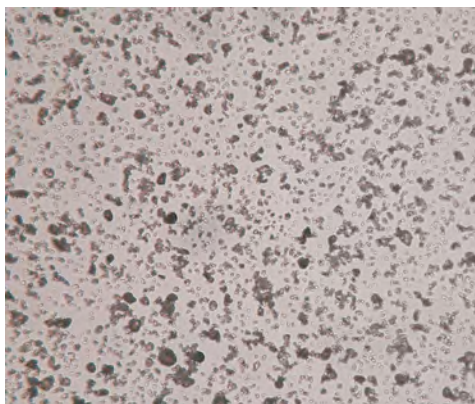


Figura 1. Micrografía obtenida por microscopía óptica a 100x de C20A dispersada en xileno.

La Figura 2 muestra el espectro de la arcilla natural y de las organomodificadas. Las bandas características se identifican como: A; flexión AlAlOH o AlMgOH (3630 cm^{-1}), B; flexión de OH (3430 cm^{-1}), C; vibración CH_3 (2920 cm^{-1}), D; vibración CH_2 (2850), E; vibración H-O-H (1636 cm^{-1}), F; Oscilación CH_2 (1470), G; flexión Si-O (1045 cm^{-1}), H; vibración Si-O-Al ($520\text{-}460\text{ cm}^{-1}$)⁷. Las bandas de absorción C y D indican la presencia de las cadenas alifáticas del modificante orgánico. La intensidad de estas bandas en C15A y C20A es mayor que en C30B, lo cual se debe a un mayor contenido de grupos metilo y metilenos, por tener una segunda cadena larga. La banda de absorción B en MMTNa^+ predomina sobre la banda A, debido a la absorción de agua, ya que la arcilla natural presenta un carácter altamente hidrofílico. Los grupos ligados al amonio cuaternario, tanto el tamaño, como la concentración provocan variación en la intercalación del polímero en las galerías de la arcilla previamente reportado.

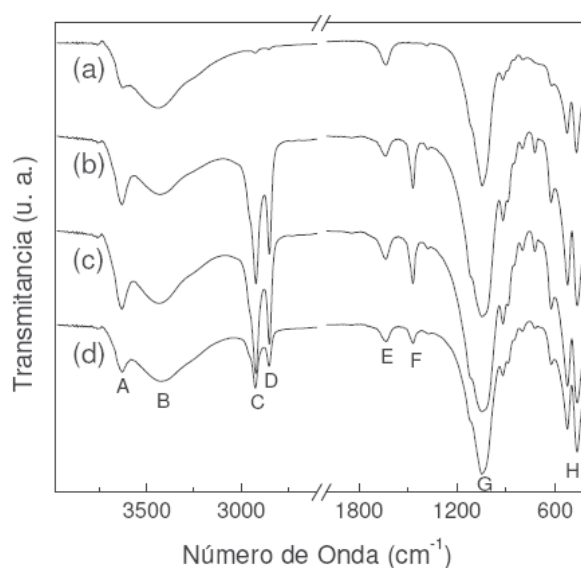


Figura 2. Espectros de Infrarrojo de las arcillas: (a) MMTNa^+ , (b) C15A, (c) C20A y (d) C30B.

La Figura 3 muestra los difractogramas obtenidos de la mezcla hule/C20A y su comparación con el hule sin arcilla. Es claro observar que hay diferentes picos. La señal en $2\theta = 20$ del hule se desplaza o se forma un nuevo patrón de difracción cuando se incorpora la arcilla. El efecto es considerable aún a baja concentración de arcilla, menor al 10 %. El comportamiento a bajo ángulo (2θ) se compara en la Figura 4. La Figura 4a corresponde al patrón de difracción de la arcilla C20A y la Figura 4b es la magnificación de los difractogramas de la Figura 3. La señal de C20A a 3.5 en 2θ corresponde al espaciamiento interplaca, cuyo valor es aproximadamente 2.4 nm . En el patrón de difracción de hule con arcilla (Figura 4b) se observa una señal en aproximadamente 4.7 en 2θ , lo cual no es observable para el hule solo. Comparando con la arcilla es posible pensar que hay un desplazamiento del pico correspondiente al espaciamiento interplaca hacia una menor apertura de las placas. Sin embargo, se ha observado en previos trabajos que cuando hay formación de un nanocompuesto utilizando la arcilla C20A, se forma un patrón de difracción con dos picos, donde solo el primero corresponde al espaciamiento interplaca y

el segundo es observable entre 4 y 5 en 2θ . No obstante, es necesario estudiar la morfología mediante microscopía electrónica de transmisión y otras técnicas que permiten establecer claramente el comportamiento de dispersión nanométrica.

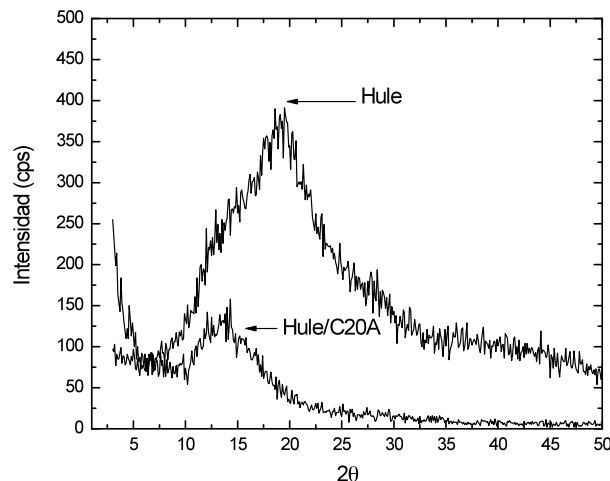


Figura 3. Patrones de difracción del hule y de la mezcla hule/C20A

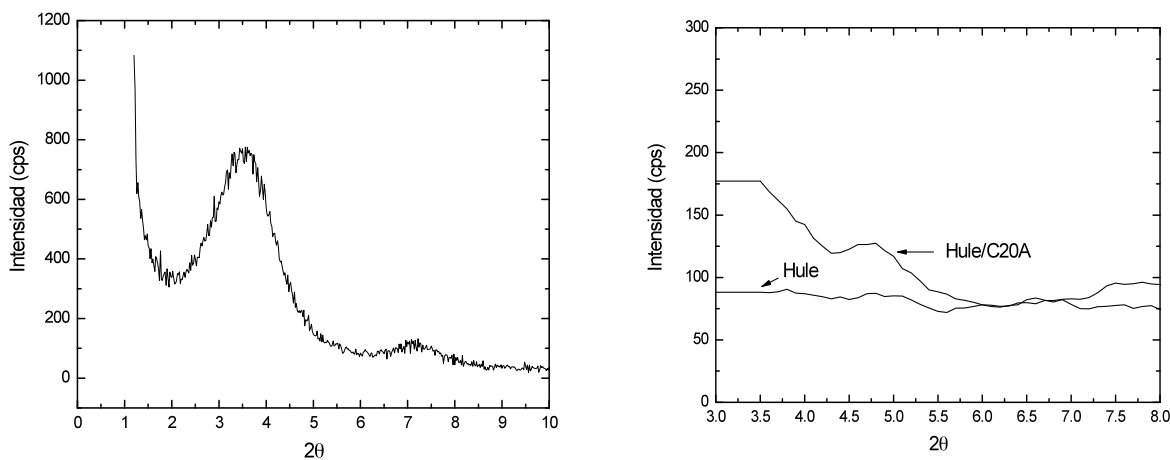


Figura 4. (a) Patrón de difracción de la arcilla C20A y (b) Difractogramas ampliados de la Figura 3, correspondientes al hule y a hule/C20A.

La Figura 5 muestra la comparación de los espectros obtenidos por FTIR de la arcilla, el hule sin modificar y la mezcla hule/C20A. La arcilla sola muestra sus bandas de absorción correspondientes, definidas previamente en la Figura 2. Así también el hule sin modificar. La mezcla hule/C20A muestra una banda ancha a aproximadamente 3200 cm^{-1} , que no corresponde a la materia prima, pero posiblemente sea retención de agua y también muestra diferentes bandas entre $1000\text{ y }1100\text{ cm}^{-1}$, lo cual podrían indicar una interacción parcial entre las moléculas de hule y los grupos de la arcilla organomodificada.

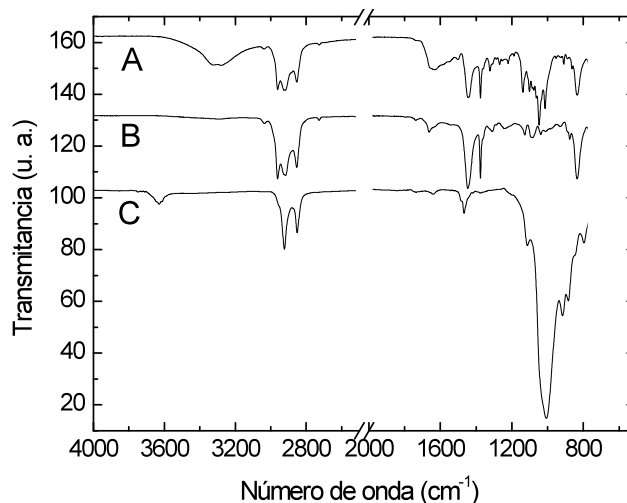


Figura 5. Espectros por FTIR de: (A) mezcla hule/C20A, (B) hule y (C) C20A.

Conclusiones

Se presentan parte de los resultados experimentales de la mezcla hule/arcilla, bajo condiciones de mezclado en látex. Se observaron comportamientos importantes en los difractogramas, lo cual indica que la arcilla le proporciona una morfología distinta al hule natural a lo largo de todo el volumen. Si embargo, es necesario complementar dichos resultados con microscopía electrónica de transmisión. Los resultados por FTIR, establecen probables interacciones, lo cual es conveniente para el proceso de intercalación de las moléculas de hule en las galerías de la arcilla.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACYT el apoyo brindado a través del proyecto 82726.

Referencias

1. E. Manias, *Advances in Fire Retardant Chemicals*, FRCA, DEStech Publications, Lancaster PA, 2002.
2. K. Yang; R. Ozisik *Polymer* 2006, 47, 2849.
3. B. Jurkowska; B. Jurkowski; M. Oczkowski; S. S. Pesetskii; V. Koval; Y. A. Olkhov *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 106, 360.
4. F. Cataldo *Macromol. Symp.* 2007, 247, 67.
5. M. Pramanik; S. K. Srivastava; B. K. Samantaray; A. K. Bhowmick *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 87, 2216.
6. S. Mathew; S. Varghese; G. Rajammal; P. C. Thomas *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 104, 58.
7. R. Y. Lochhead; C. B. McConell in *Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Modeling*, Krishnamoorti R.; Vaia R. A. Ed.; ACS Symposium Series 804: Washington D. C., 2002; 89.

CEMENTOS ALIGERADOS USANDO POLIESTIRENO RECICLADO.

**J. Gonzalo Carrillo Baeza¹, Farit B. Lugo Alvarado², César Martín Barrera¹
Gonzalo Canché Escamilla¹, R. Herbé Cruz Estrada¹**

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. C. 43, No. 130, Chuburná de Hgo. C.P. 97200, Mérida, Yucatán, México - jgcb@cicy.mx, gcanche@cicy.mx, rhcruze@cicy.mx, cemartin@cicy.mx; ²Instituto Tecnológico de Mérida – copycat85@hotmail.com

Resumen – Los cementos aligerados son materiales de cada vez mas utilidad en el medio de la construcción debido a su bajo costo y reducción en peso estructural, donde el poliestireno expandido es el material aligerante más usado por economía y ligereza. El presente trabajo propone el remplazo de PS virgen de forma esférica, por uno proveniente del desecho, proveniente de embalajes, donde con un proceso previo de molienda se pueden obtener partículas de tamaño similar al material virgen (5 mm) aunque no en forma esférica. Las irregularidades que presentan las partículas molidas son evaluadas una vez incorporadas en las probetas de cemento, y estos a su vez son comparados con aquellos elaborados con material virgen, usando como parámetro de referencia un modelo de cemento sólido. Los resultados hasta el momento han mostrado una buena distribución de partícula en el cemento durante el mezclado, demostrando la factibilidad de usar este material de reciclado para estos procesos, donde se observó una pequeña desventaja en las esferas de PS, ya que éstas tienden a flotar con más facilidad en la mezcla. Pruebas preliminares a compresión indican que las propiedades de esfuerzo son similares en ambos casos, donde se propone el remplazo del PS virgen por el reciclado, aprovechando el material de desecho, abaratando el proceso y contribuyendo al cuidado del medio ambiente.

Introducción

En la actualidad los materiales de desecho sin aprovechar abundan aunque algunos esfuerzos para evitar que terminen en los rellenos sanitarios se están realizando. Unos materiales resultan mas atractivos que otros para ser reciclados, tal es el caso del PET, PE y PP. El problema con el poliestireno (PS) es que es un material voluminoso, difícil de colectar debido a la irregularidad de quien lo obtiene, ya que estos provienen mayormente del embalaje de equipos y electrodomésticos. Es por ello que se están realizando esfuerzos para centralizar este tipo de material y darle una aplicación de reuso y reciclado. Como parte del desarrollo de este trabajo se están explorando todas las alternativas para reusar y reciclar este polímero [1,2]. Tal es el caso del molido de PS y embolsado para su venta como material de relleno y decoración escolar. Otra propuesta algo más complicada es el reciclado de este material usando extrusoras para obtener el polímero solidificado, evaluación que sigue en proceso. Este trabajo concentra sus esfuerzos en evaluar la compatibilidad el PS molido reciclado con mezclas de concreto para la industria de la construcción, técnica ya implementada por muchos como concretos aligerados, pero usando PS virgen (esféricos) [3]. Aquí se elaboran tres tipos de probetas para ser probadas a compresión, cemento puro, cemento con PS virgen y cemento con PS reciclado. Esta evaluación es parte de las investigaciones que conforman un proyecto de vivienda sustentable, donde se planea usar concretos aligerados en techos, pisos y paredes.

Sección Experimental

Poliestireno expandido de desecho es recuperado para ser molido y reutilizado como relleno. Este polímero tiene entre otras funciones tener la capacidad de funcionar como aligernate de concretos como se usa con el PS virgen esférico [3]. La [Figura 1a](#) muestra el

tipo de material recuperado de desecho que se usa para moler, el cual mayormente es poliestireno de embalaje conocido como unigel. Este material es trozado y alimentado en un molino de cuchillas Brabender el cual por medio de una malla (7 mm de poro) se selecciona el tamaño de partícula deseada como se observa en la [Figura 1b](#). Las partículas oscilan en un tamaño de alrededor 3 mm. Por otro lado el tamaño de partícula de PS virgen usado aquí oscila en alrededor de 4 mm.

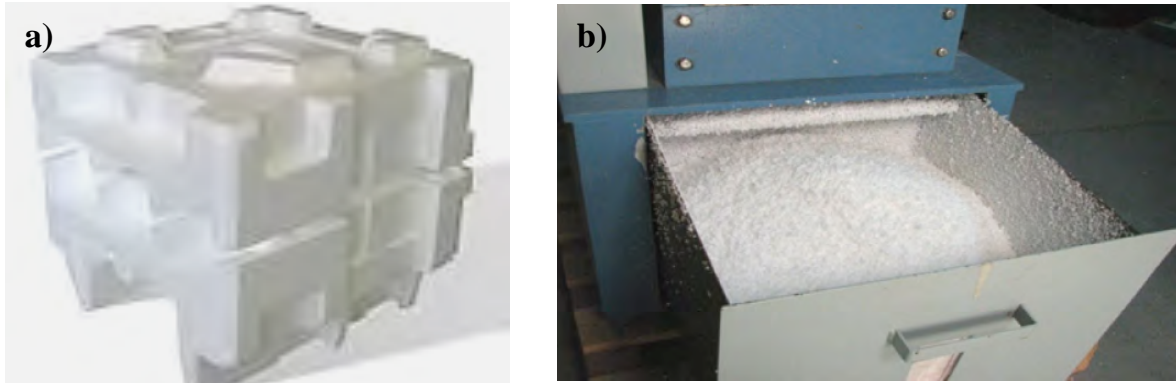


Figura 1. Molienda de poliestireno expandido de embalaje, a) PS de embalaje y b) PS molido.

La [Figura 2a](#) muestra el polímero molido y la [Figura 2b](#), el PS virgen. Estos son comparados en mezclas con cemento para evaluar diferencias entre estos dos arreglos y conocer la factibilidad de remplazar el polímero virgen esférico por el reciclado de forma irregular.

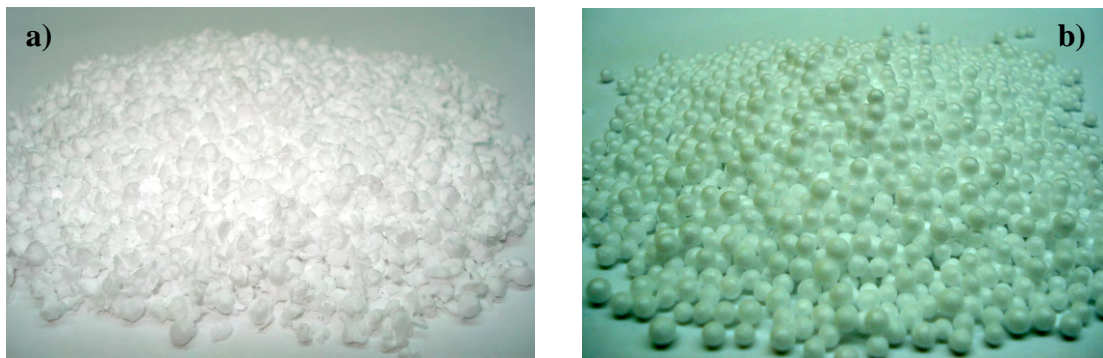


Figura 2. Poliestireno a) molido y b) virgen.

Se elaboraron tres tipos de muestras con cemento puro, cemento/PS virgen y cemento/PS reciclado. Lo primero que se evaluó, fue la capacidad del PS molido de ser mezclado con el cemento, conocer su flotabilidad y compararlo con su contraparte de PS virgen. El resultado fue positivo, el polímero reciclado se mojó de mejor forma con el cemento húmedo distribuyéndose de forma más homogénea que como lo hace el PS virgen, esto

debido a que el último por ser esférico de fábrica, presenta un sellado superficial que evita una humectación más profunda, favoreciendo su flotación en la mezcla.

La metodología usada aquí consiste en utilizar en esta fase, únicamente cemento para facilitar la investigación, observando principalmente la flotabilidad del material reciclado. Se encontraron las condiciones de elaboración para implementarse en ambos arreglos, con polímero reciclado y virgen. La fracción volúmen de PS utilizado para esta evaluación fue de alrededor de 60%. Las probetas fueron curadas durante un período de una semana a temperatura ambiente antes de ser evaluadas [4]. La Figura 3 muestra un grupo de probetas de cemento/PS reciclado, ocho de cada grupo fueron evaluados. Como puede ser observado en la figura, el PS es completamente embebido en el cemento, caso similar fue para el otro arreglo de PS virgen.



Figura 3. Muestras elaboradas de cemento y PS reciclado.

Una vez elaboradas las probetas, éstas fueron lijadas en los extremos para crear un asiento uniforme y paralelo. Adicionalmente, tapas de cartoncillo fueron posicionados en los extremos de las muestras para compensar las diferencias entre los asientos de la máquina de pruebas universales Instron, donde la velocidad de cabezal usada fue de 1mm/min.

Resultados y Discusión

Los resultados de procesamiento de los dos modelos de cementos aligerados mostraron diferencias interesantes. El PS reciclado mostró mejoras durante la mezcla logrando una distribución mas homogénea que su contraparte con polímero virgen como puede apreciarse en la Figura 4. Esta mejora en la distribución del polímero se observó que fue consecuencia del mejor mojado dentro de los poros del PS irregular, mientras que las esferas de polímero virgen tienen como parte de su proceso de elaboración un acabado homogéneo creando un sello que bloquea parcialmente el paso de humedad. Esto se vió como una desventaja por parte de las esferas.

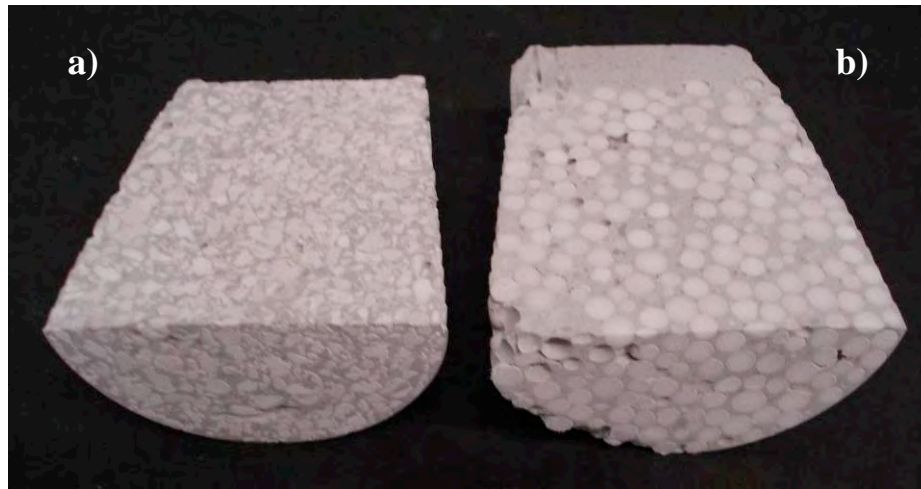


Figura 4. Muestras elaboradas de cemento y a) PS reciclado y b) PS virgen.

Los resultados de compresión son mostrados en la [Figura 5](#), donde se muestran dos gráficas representativas de cemento/PS virgen ([Figura 5a](#)) y cemento/PS reciclado ([Figura 5b](#)). Los resultados promedios de esfuerzos arrojaron valores similares entre los dos materiales con similar fracción volumen (60% PS), de alrededor de 4 MPa de esfuerzo máximo, mientras el cemento puro resistió alrededor de los 40 MPa, arreglo probado como referencia, donde se obtiene que los materiales compuestos están a un valor de aproximadamente un 10% del valor del cemento puro. Este sacrificio de resistencia se compensa con la ligereza que este material compuesto proporciona a estas condiciones, al igual que un incremento en la resistencia térmica, ideal para techos en lugares de alta insolación o frío.

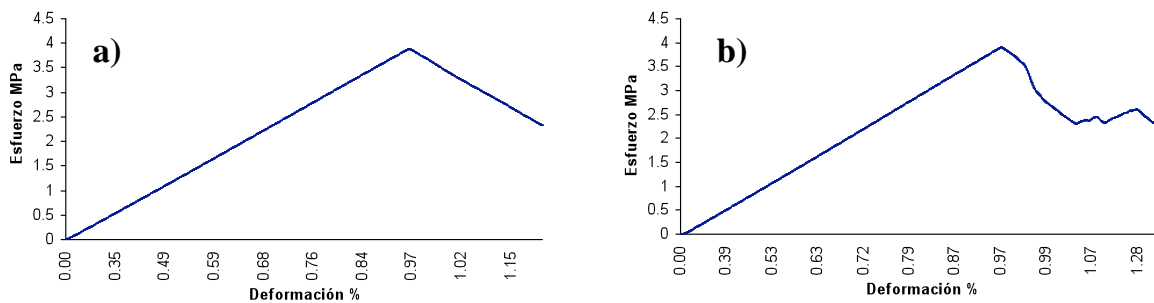


Figura 5. Curvas representativas a compresión de muestras; a) cemento/PS reciclado y b) cemento/PS virgen.

Los resultados de estas pruebas se muestran en la [Tabla 1](#), donde se incluyen los valores de esfuerzo, deformación y modulo elástico para cada material.

Muestra	Esfuerzo Max. MPa (DE)	Deformación Max. % (DE)	Modulo MPa (DE)
Nuevo	3.81 (1.36)	0.933 (0.188)	100.6 (38.4)
Reciclado	4.15 (0.93)	0.973 (0.327)	101.9 (27.6)
Cemento	36.59 (6.22)	2.158 (0.182)	504.9 (103.3)

Tabla 1. Comparativo de prueba a compresión de cemento, cemento/PS virgen y cemento/PS reciclado.

Pruebas mecánicas de compresión fueron practicadas a las probetas cilíndricas de cemento y cemento aligerado, como se aprecia en la [Figura 6](#). Tres muestras representativas de cemento, cemento/PS virgen y cemento/PS reciclado son mostradas en esta figura. Las probetas probadas exhiben sus modos de falla, donde la [Figura 6a](#) muestra una falla completa y bien definida en el cemento, signo de una falla súbita, característico del cemento. El cemento/PS virgen muestra una falla con muchas fracturas, ocasionado por el relleno polimérico, el cual se puede observar ([Figura 6b](#)), mientras que la [Figura 6c](#), con PS reciclado muestra una falla mas moderada, tal vez atribuido a una mejor distribución de esfuerzos a compresión consecuencia de la buena distribución del polímero alcanzada en este arreglo, como lo complementa una tendencia de incremento de esfuerzo en comparación de su contraparte con PS virgen.

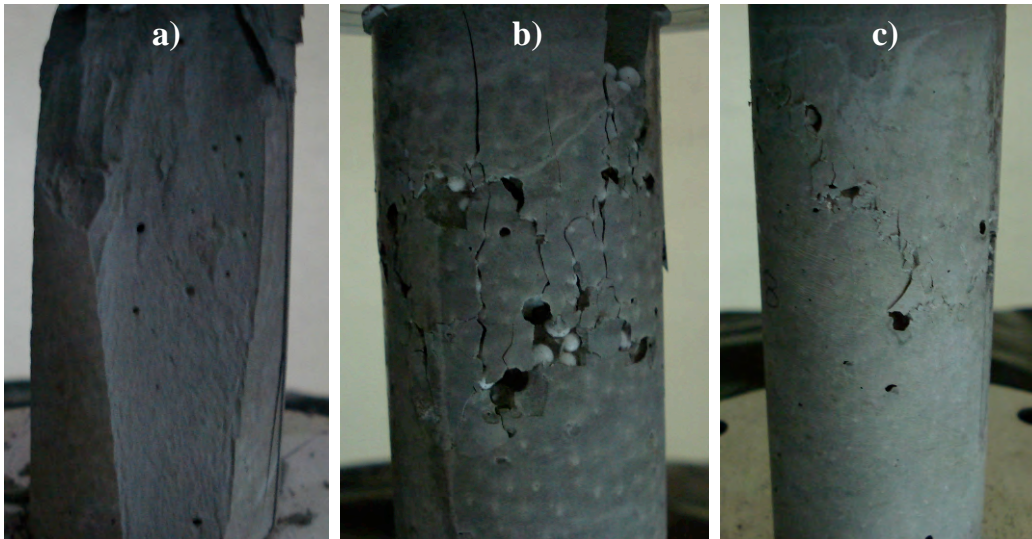


Figura 6. Gráfica comparativa de prueba de compresión de a) cemento, b) cemento/PS virgen y c) cemento/PS reciclado.

Conclusiones

Pruebas de compresión demostraron la factibilidad de utilizar PS expandido de desecho para ser usado como aligerante de concretos. Aunque aquí solo se probó con cemento, los resultados dieron un signo positivo al incluir PS reciclado en éste, dando resultados similares que el usado por el polímero virgen esférico, dando la pauta para investigar a fondo sus propiedades físicas y mecánicas, y poderlo proponer como material alternativo ecológico.

Agradecimientos

El autor le agradece a Fondo Mixto CONACYT-Estado de Yucatán por su apoyo por medio del proyecto Desarrollo de una Vivienda Ecológica Sustentable con clave YUC-2008-C06-107327.

Referencias

- 1.- F. J. González Madariaga, *Informes de la Construcción*, 2008, 60 (509), 35.
- 2.- www.ANAPE.es
- 3.- A. Horta Zubiaga, C. Sánchez Renamayor, *Los Plásticos más Usados*, Publicaciones UNED, 2000.
- 4.- ASTM C873, *Standard Test Method for Compressive Strength of Concrete Cylinders Cast in Place in Cylinder Molds*. 2000.

ESTUDIO CINETICO DE LA INCORPORACION DE AMINAS EN POLIESTERES ALIFATICOS PARA OBTENER NUEVOS POLIMEROS BIODEGRADABLES.

H. Sandoval-Escobar ¹, F. Díaz-Camacho ¹, A. Martínez-Richa ¹⁺

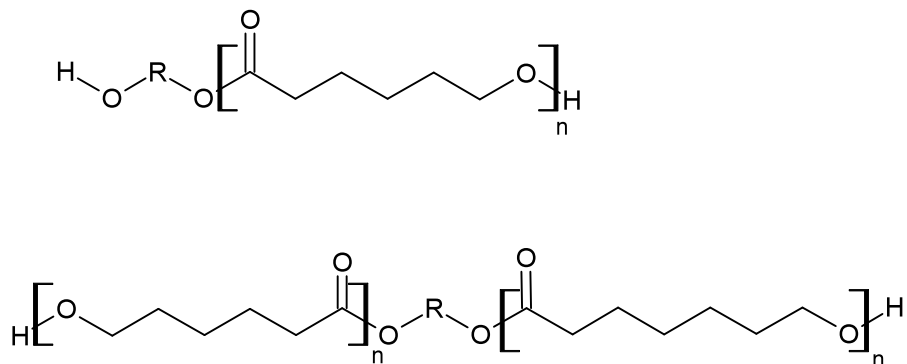
¹ Facultad de Química, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, 36050, Guanajuato, Gto., México
richa@quijote.ugto.mx¹⁺

En este trabajo, reportamos el estudio cinético de la obtención de nuevos polímeros biodegradables, poliésteres alifáticos (poli-ε-caprolactona PCL), a través de la polimerización por apertura de anillo (ROP por sus siglas en inglés) utilizando heptamolibdato de amonio tetrahidratado (h-Mo) (NH₄)₆[Mo₇O₂₄].4H₂O como catalizador, y como co-iniciadores monoaminas de diferentes longitudes de cadena para estudiar el efecto en la cinética de polimerización.

Introducción

Los aspectos cinéticos de la polimerización por apertura de anillo ha sido relativamente poco estudiada. La importancia de la polimerización por apertura de anillo (ROP) radica en que se obtienen polímeros que son biodegradables.

La polimerización de la ε-caprolactona (CL) se da a través de la apertura del anillo utilizando diversos catalizadores y co-iniciadores, siendo los más eficientes aquellos que tienen grupos funcionales nucleofílicos tales como grupos hidroxilos, tioles o aminas. Para el caso en el que se utiliza un alcohol como iniciador se puede observar una iniciación uni o bimolecular como a continuación se observa:



Policaprolactona = PCL co-iniciada con dioles

Los polímeros biodegradables como la poli(ε-caprolactona) (PCL) están siendo cada día más estudiados debido a sus aplicaciones en el área biomédica. Los polímeros biodegradables son materiales de uso a corto plazo, y que en el cuerpo humano pueden ser degradados a moléculas pequeñas que pueden ser excretadas o metabolizadas, y en algunos casos se pueden utilizar para la liberación de un fármaco.

La ruta más conveniente para la síntesis del oligómeros del tipo HOPCLOH (con respecto a la policondensación) es la polimerización por apertura del anillo (ROP) de la ε-

caprolactona (CL) en presencia de un diol o una diamina como iniciador/agente de transferencia en la presencia de un catalizador. Derivados de Ge², Nd³, Bi⁴⁻⁶, Sn¹⁰, Zn¹⁵ y Al²⁰, han sido utilizados como catalizadores para obtener HOPCLOH. Sin embargo, estas rutas de síntesis presentan serios inconvenientes, como por ejemplo, el uso de metales tóxicos como catalizadores³⁻¹⁰, tiempos de reacción muy largos (24-264 horas)^{2, 10, 15} y sistemas catalíticos ineficientes (se necesitan relaciones CL/catalizador desde 50 hasta 1000 para inducir la polimerización de la lactona)^{2-4, 6, 10, 15}.

El molibdeno es un elemento ambientalmente amigable. De acuerdo a la química bioinorgánica el molibdeno es considerado un metal de transición biológicamente importante. Es el elemento con el número atómico más pesado que tiene un amplio rango de funciones en los organismos vivientes. Hasta ahora, la actividad de una docena de enzimas conocidas recaen en la presencia del molibdeno, el cual es usualmente absorbido como ión molibdato [MoO₄]^{2-21, 22}.

Recientemente se reportó la síntesis de poliésteres alifáticos usando el anión decamolibdato [Mo₁₀O₃₄]⁸ como catalizador. Alcoholes primarios y secundarios pueden ser usados como iniciadores/agentes de transferencia de cadena. Los poliésteres resultantes poseen dos diferentes grupos terminales: un grupo terminal éster de ácido carboxílico, y un grupo terminal hidroxilo²³. Cuando el agua es utilizada como iniciador se logra control sobre el peso molecular de la PCL α hidroxyl- ω -ácido carboxílico obtenida²⁴. El anión decamolibdato es obtenido en forma sólida como la sal de amonio (NH₄)₈[Mo₁₀O₃₄] por descomposición térmica del heptamolibdato de amonio (NH₄)₆[Mo₇O₂₄].

Sección Experimental

Materiales.

ϵ -caprolactona (Aldrich Chemicals Co.) se seco sobre hidruro de calcio, y posteriormente se destiló a presión reducida antes de ser usada, Heptamolibdato de amonio tetrahidratado (h-Mo) (NH₄)₆[Mo₇O₂₄].4H₂O (Fluka) fue triturado en un mortero y cribado a través de malla de 100 antes de su uso. El resto de los reactivos tales como las monaminas fueron usados sin purificación.

Equipo de análisis.

Se utilizó un equipo de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) Varian Gemini 200 (200 MHz) para los estudios cinéticos.

Síntesis del homopolimero de CL utilizando catalizador de Molibdeno.

Se utilizó una relación de ϵ -caprolactona/heptamolibdato de amonio tetrahidratado (NH₄)₆[Mo₇O₂₄] de 20 000. Como co-iniciadores se utilizaron monoaminas alifáticas; Butilamina, Hexilamina, Octanoamina, Decilamina y Dodecilamina.

La síntesis de PCL fue llevada a cabo en viales de 5 mL previamente limpios y secos en los cuales se colocaron 9 mmol de CL, 5×10^{-4} g de catalizador (NH₄)₆[Mo₇O₂₄] y la cantidad

necesaria de la monoamina alifática a estudio de acuerdo con la siguiente relación matemática

$$[I] = \frac{(\%conversion)([M]_0)(P.M._{monomero})}{(M_n - P.M._{iniciador})(\# de F)}$$

Donde:

$[M]_0$ es la concentración molar de monómero,

M_n es el peso molecular que se desea obtener para el polímero,

de F es el numero de grupos funcionales con los que cuenta el co-iniciador.

Una vez agregados los reactivos se agitó la mezcla de reacción durante 5 minutos y se procedió a colocar el vial de reacción en un baño de aceite de silicón a 150 °C. Al haber concluido el tiempo de reacción se monitorearon los pesos moleculares promedio (M_n) de cada muestra así como el porcentaje de conversión a un tiempo determinado, mediante el análisis de los espectros de Resonancia Magnético Nuclear de protón (RMN 1H) en $CDCl_3$.

Resultados y Discusión

Se sintetizaron diferentes muestras de policaprolactona (PCL) con pesos moleculares promedios de 2000 y 1250 utilizando como co-iniciadores aminas alifáticas de 12, 10, 8, 6 y 4 unidades de metilenos utilizando una relación de ϵ -CL/h-Mo de 20000

La PCL obtenida con las aminas alifáticas mencionadas como iniciadoras de la polimerización presentaron un tiempo de reacción aproximado de 2 horas. Los datos obtenidos por RMN 1H en $CDCl_3$ se resumen en la Tabla 1 y Tabla 2, en la cual se aprecia como es que las cinco aminas alifáticas utilizadas tienen una conversión cercana al 98%, además se observa como es que la longitud de la cadena influye de manera importante en la velocidad de polimerización.

Una grafica de tiempo vs % de conversión [Figura 1 a) y 1 b)] nos demuestra el comportamiento cinético observado para cada amina utilizada. A pesar de que las condiciones experimentales no son las mismas, la reacción de polimerización se completa en tiempos similares (aproximadamente en un tiempo de 2 horas).

Para tener una mejor apreciación de la cinética de las reacciones, los datos se ajustaron a una ecuación cinética de primer orden, es decir:

$$R_p = k_p [\epsilon\text{-CL}]_t$$

Donde: R_p es la velocidad de polimerización

k_p es la constate de velocidad

De acuerdo con lo anterior, los valores de k_p se obtuvieron de la grafica del tiempo vs $\ln[\epsilon\text{-CL}_0/\epsilon\text{-CL}]$ donde el valor de la pendiente de cada recta corresponde al valor de k_p [Figura 1 c) y 1 d)].

Tabla 1.

Datos obtenidos por RMN ¹H en CDCl₃, para PCL diseñada a 2000 g/mol.

Amina	% de conversión	Mn de RMN ¹ H en CDCl ₃	Amina	% de conversión	Mn de RMN ¹ H en CDCl ₃	Amina	% de conversión	Mn de RMN ¹ H en CDCl ₃	t(min)
Butilamina	15.96	329.67	Hexilamina	9.16	387.95	Octanoamina	11.07	390.58	15
	28.29	525.49		29.03	717.70		24.89	565.74	30
	61.97	932.59		27.55	650.52		56.96	1145.34	45
	87.83	1414.07		79.59	1401.14		66.64	1351.78	60
	89.97	1489.16		80.86	1428.70		87.74	1687.25	75
	90.42	1330.99		90.41	1568.93		94.32	1782.75	90
	90.91	1595.95		93.76	1620.04		94.78	1873.47	105
	95.44	1638.35		98.04	1729.26		95.24	2212.54	120
Decilamina	6.80	365.96	Dodecilamina	5.799	386.73				15
	27.55	622.82		21.31	540.27				30
	61.01	1078.63		42.18	879.85				45
	71.47	1236.59		80.49	1404.90				60
	77.16	1287.86		91.49	1714.02				75
	87.18	1383.69		96.13	1583.82				90
	96.76	1514.20		97.07	1670.13				105
	98.57	1947.60		98.01	1711.03				120

Tabla 2

Datos obtenidos por RMN ¹H en CDCl₃, para PCL diseñada a 1250 g/mol

Amina	% de conversión	Mn de RMN ¹ H en CDCl ₃	Amina	% de conversión	Mn de RMN ¹ H en CDCl ₃	Amina	% de conversión	Mn de RMN ¹ H en CDCl ₃	t(min)
Butilamina	7.65	283.45	Hexilamina	4.49	262.28	Octanoamina	4.35	284.14	15
	32.294	510.51		23.78	447.25		20.79	432.40	30
	54.35	756.19		67.92	880.58		38.06	591.90	45
	83.64	1066.84		89.91	1074.99		84.36	1018.80	60
	87.66	1043.91		92.80	1111.01		84.46	1022.32	75
	92.77	1094.25		96.29	1132.69		95.28	1124.17	90
	95.10	1161.74		97.45	1181.25		96.69	1186.16	105
	96.05	1173.97		98.73	1198.52		97.53	1198.24	120
Decilamina	3.49	298.61	Dodecilamina	4.46	343.61				15
	20.89	459.93		9.87	383.24				30
	30.44	529.01		35.46	876.64				45
	70.06	876.56		86.86	1045.89				60
	89.56	1063.55		91.74	1081.35				75
	97.50	1108.04		93.66	1084.28				90
	96.13	1114.22		96.22	1107.63				105
	96.39	1161.99		97.49	1176.82				120

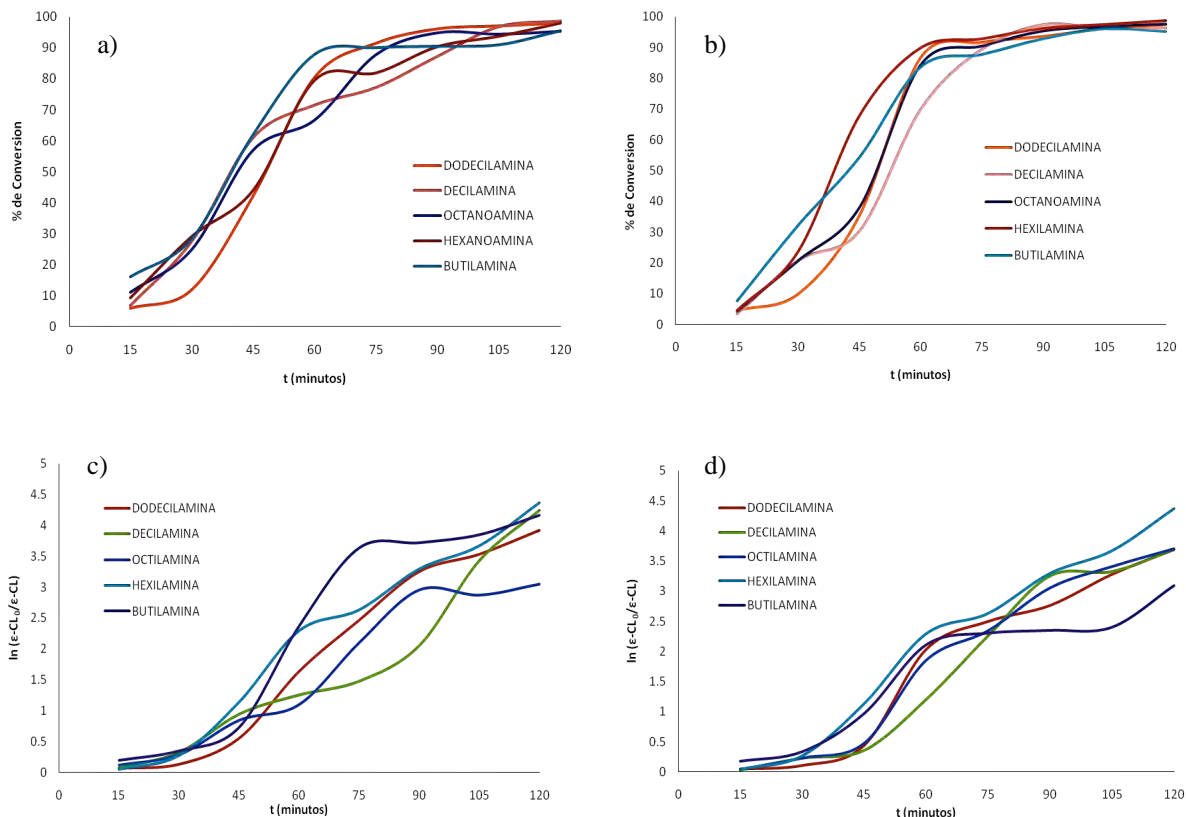


Figura 1. a) Grafica de tiempo vs % de conversión de PCL diseñada a 2000 g/mol. b) Grafica de tiempo vs % de conversión de PCL diseñada a 1250 g/mol. c) Grafica de tiempo vs % $\ln(\epsilon\text{-CL}_0/\epsilon\text{-CL})$ de PCL diseñada a 2000 g/mol. d) Grafica de tiempo vs % $\ln(\epsilon\text{-CL}_0/\epsilon\text{-CL})$ de PCL diseñada a 1250 g/mol.

Es importante mencionar que para obtener el valor de k_p , se utilizó la parte lineal de las graficas c) y d). Los datos para la constante de velocidad se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Valores de la constante de velocidad k_p para PCL diseñada a M_n de 2000 y 1250

Co-iniciador Utilizado	$K_{P\ M_n=2000} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$K_{P\ M_n=1250} \text{ (min}^{-1}\text{)}$
DODECILAMINA	0.064	0.068
DECILAMINA	0.017	0.063
OCTILAMINA	0.038	0.062
HEXILAMINA	0.055	0.049
BUTILAMINA	0.099	0.044

Se puede observar en la tabla 3 como es que las constantes de velocidad k_p presentan una tendencia que depende de la longitud de la cadena de las monoaminas. Para el caso de la PCL diseñada para M_n de 2000 se aprecia un incremento en la velocidad de polimerización conforme la longitud de la cadena disminuye a excepción de la Dodecilamina. En el caso de

la PCL diseñada para obtener un valor de M_n de 1250, se observa un decremento de la velocidad de polimerización al disminuir la longitud de la cadena de las monoaminas. Este comportamiento probablemente es debido al efecto conformacional existente en las monoaminas estudiadas.

Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede observar que la incorporación de monoaminas alifáticas mediante ROP puede producir polímeros biodegradables. El cálculo de las constantes de velocidad nos muestra que la velocidad de polimerización para obtener PCL utilizando monoaminas como iniciador sigue una determinada tendencia conforme aumenta o disminuye la longitud de la monoamina.

Referencias

1. Lefevre C, Tidjani A, Vander Waven C, David C. *J Appl Polym Sci* 2002;83:1334.
2. Kricheldorf HR, Lananke D. *Polymer* 2002;43:1973.
3. Guillaume SM, Schappacher M, Soum A. *Macromolecules* 2003;36:54.
4. Kricheldorf HR, Behnken G, Schwarz G, *Macromolecules* 2004;37:6340
5. Yu F, Zhuo R. *Polym J* 2004;36:28.
6. Kricheldorf HR, Behnken G, Schwarz G, *J Polym SciPart A Polym Chem* 2006;44:3175.
7. Kricheldorf HR, ThieBen HH. *Polymer* 2005;46:12103.
8. Ph Dubois, SZhang J, Jjerome XR, TeyssiéPh. *Polymer* 1994;35,4998.
9. Stevels WM, Stéphane P, Slaghek Tm. *Polym Bull* 1999;42:257.
10. Gorna K, Gogolewski S. *Polym Degrad Stab* 2002;75:113.
11. Ping P, Wang W, Chen X, Jing X. *Biomacromolecules* 2005;6:587.
12. Yeganeh H. Lakouraj MM. Jamshidi S. *Eur Polym J* 2005;41:2370.
13. Heijkants RGJC, Schwab LW, van Calck RV, de Groot JH, Pennings AJ, Schouten AJ. *Polymer* 2005;46:8981.
14. Marcos-Fernandez A, Abraham GA, Valentin JL, San Román J. *Polymer* 2006;47:785
15. Hassan MK, Mauritz KA, Storey RF, Wiggins JS. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2006;44:2990.
16. Huang M, Li S, Vert M. *Polymer* 2004;45:8675.
17. Maglio G, Palumbo R, Rachiero GP, Vignla MC. *Macromol Biosci* 2002;2:293.
18. Huang M, Li S, Coudane J, Vert M. *Macromol Chem Phys* 2003;204:1194.
19. Srivatava RK, Albertson AC, *Macromolecules* 2006;39:46.
20. Duda A, *Macromolecules* 1994;27:576.
21. Rayner-Canham G, *Descriptive inorganic Chemistry*, 2nd ed. New York: Freeman and Company; 2000. P. 468.
22. Fraústo da Silva JJR, Williams RJP. *The biological chemistry of the elements*, 2nd ed. New York: Oxford University Press; 2001. P. 451.
23. Baéz JE, Martínez-Rosales M, Martínez-Richa A. *Polymer* 2003;44:6767.
24. Báez JE, Marcos-Fernandez A, Martínez Richa A. *Macromolecules* 2005;38:1599.

OBTENCIÓN DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES BASADOS EN ISOSORBIDE

J. C. Vega Morales¹, K. A. Barrera-Rivera¹ y A. Martínez-Richa¹

¹Departamento de Química. División de Ciencias Exactas y Naturales. Campus Guanajuato. Universidad de Guanajuato. Noria alta s/n. Colonia Noria alta. 36050. Guanajuato, Gto. México. julio_cesarv2@hotmail.com, fionita@quijote.ugto.mx, richa@quijote.ugto.mx

Resumen – En el presente trabajo se describe la síntesis biocatalítica de polímeros anfifílicos basados en ϵ -caprolactona e isosorbide como grupo terminal. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en tolueno con lipasa de *Yarrowia lipolytica* (YLL) inmovilizada en una resina comercial macroporosa y con la lipasa inmovilizada comercial Novozymes (N435) a 60, 70 y 80 °C. El análisis estructural por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ¹H y ¹³C mostró que existe la formación de al menos cuatro especies poliméricas. Mediante espectroscopía de infrarrojo se comprobó la inserción del isosorbide a la cadena polimérica. Se obtuvieron pesos moleculares en el rango de 1112-1792 y rendimientos de 36-79 %.

Introducción

La biocatálisis se puede definir como el uso de enzimas o células como biocatalizadores para la química sintética industrial. Al igual que otros catalizadores, los biocatalizadores incrementan la velocidad de la reacción, pero no afectan la termodinámica de la reacción. Sin embargo, éstos ofrecen algunas características únicas sobre los catalizadores convencionales (1). La necesidad de desarrollar procesos y productos amables con el medio ambiente y el crecimiento de las capacidades de la biotecnología han culminado en la síntesis de poliésteres mediante rutas de polimerización enzimática *in vitro*. La polimerización enzimática es un proceso amigable para el medio ambiente y está basada en la utilización de recursos fácilmente renovables como materia prima. La utilización de compuestos organometálicos en la polimerización por apertura de anillo (ring opening polymerization, ROP) de lactonas esta basada en derivados de metales pesados, que son en general materiales tóxicos. Los residuos de estos catalizadores tienen que ser removidos antes de darles una aplicación a estos polímeros, particularmente para aplicaciones biomédicas y farmacéuticas. Las enzimas son catalizadores naturales no tóxicos y, por lo tanto, un mejor candidato para la ROP de lactonas (2). *Yarrowia lipolytica* es una levadura “no convencional” que se distingue por su capacidad para secretar naturalmente varias enzimas al medio de cultivo: dos tipos de proteasas (ácidas y alcalinas), varios tipos de lipasas y fosfatasa, una RNasa y una esterasa. Bajo condiciones de inducción convenientes, *Y. lipolytica* secreta grandes cantidades de lipasas (3).

El isosorbide es un material derivado del maíz que es importante como unidad funcional básica en la industria de los polímeros. Actualmente hay algunas patentes de aplicación para la obtención de diferentes derivados, recubrimientos y fibras. Es producido a partir del sorbitol, el cual a su vez se obtiene de la glucosa del maíz. El isosorbide es un dianhidroazúcar altamente cristalino, muy higroscópico, que tiene un punto de fusión de

61-64 °C. Es soluble en agua, alcoholes, dioxano y cetonas. Es insoluble en hidrocarburos, éteres y ésteres. Es no tóxico, y relativamente estable térmicamente. Se obtiene a partir de glucosa, la cual se convierte primero en sorbitol y luego en el isosorbide. El isosorbide es un producto natural que ha sido utilizado recientemente en la producción de varios derivados poliméricos, en particular de poliésteres modificados (4).

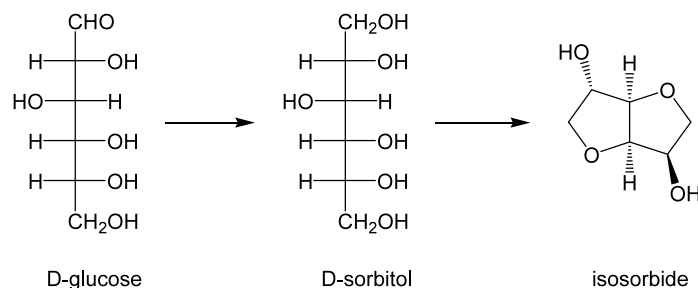


Figura 1. Obtención de isosorbide.

En el presente trabajo se realizaron estudios de polimerización enzimática por apertura de anillo de la ϵ -caprolactona (ϵ -CL) con lipasa inmovilizada de *Yarrowia lipolytica* (YLL) y la lipasa comercial de Novozymes (N435) en presencia de isosorbide y tolueno. Los polímeros fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo y resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C .

Sección Experimental

Obtención de lipasa a partir de *Y. lipolytica* (YLL) e inmovilización

La producción de lipasa se realizó utilizando el método descrito anteriormente por Barrera *et al* (5). La resina comercial Lewatit VP-OC 1026 fue adquirida de Sigma-Aldrich. Antes de la inmovilización, la resina fue activada con alcohol etílico absoluto (1:10 resina: alcohol etílico), lavada con abundante agua destilada y secada a vacío por 24 h a temperatura ambiente. La resina (1g) fue colocada en un agitador rotatorio en 15 mL de caldo con lipasa de YLL con una concentración de proteína de 0.1568 mg/mL a 4 °C por 14 h. Finalmente, la resina fue filtrada y lavada con abundante agua destilada y secada a vacío por 24 h a temperatura ambiente.

Síntesis

Antes de su uso, el Isosorbide fue secado sobre P_2O_5 en un desecador por 24 h a temperatura ambiente. ϵ -CL (Aldrich) fue destilada a 97-98 °C sobre hidruro de calcio (CaH_2) a 10 mmHg. En cada experimento se utilizaron 5 mmol de ϵ -CL, 1 mmol de isosorbide y 12 mg de lipasa inmovilizada (YLL y N435) en 2 mL de tolueno en un vial de vidrio de 10 mL previamente secado. Los viales fueron sellados con una septa de teflón-silicón y colocados en un baño de recirculación a temperaturas controladas de 60, 70, y 80

°C y tiempos de reacción de 24, 48, y 72 horas. Al terminar la reacción, la enzima fue filtrada y el residuo fue analizado por RMN de ^1H para determinar conversiones y porcentajes de inserción de isosorbide en el polímero. Los productos fueron purificados disolviéndolos en cloroformo (1 volumen), precipitando con metanol (10 volúmenes) y secándolos a temperatura ambiente.

Caracterización

Los espectros en solución de ^1H y ^{13}C fueron obtenidos en equipo Varian Gemini 2000 a temperatura ambiente. Se utilizó cloroformo deuterado como disolvente (CDCl_3).

Resultados y Discusión

Obtención e inmovilización de la lipasa de *Y. lipolytica*.

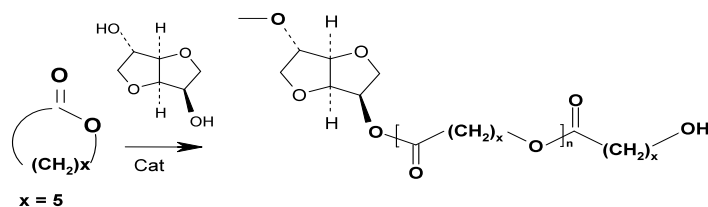
Se utilizó una resina macroporosa de poliestireno entrecruzado con grupos funcionales 2-dietil-hexil-fosfato para la inmovilización de la lipasa de YLL. En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para la inmovilización de la lipasa obtenida de *Y. lipolytica*. El tiempo de saturación para la adsorción de YLL fue de 30 min; la rapidez de inmovilización se debe principalmente a las características físicas de la resina, las fuertes interacciones hidrofóbicas entre las superficies de poliestireno, los grupos funcionales y la lipasa YLL.

Tabla 1. Parámetros de inmovilización, proteína adsorbida y actividad hidrolítica.

Resina	Matriz	Grupo funcional	Proteína (mg/g)	Actividad Inicial (U/g)	Proteína Adsorbida (%)	Actividad del Inmovilizado (U/g)
Lewatit VP OC-1026	Poliestireno entrecruzado macroporoso	Di-2-etilhexil fosfato	0.136	1023.54	87	46.79

Síntesis enzimática de poliésteres y caracterización.

Se utilizó el iniciador multifuncional isosorbide en la polimerización de la ϵ -caprolactona (Esquema 1).



Esquema 1. Polimerización enzimática de lactonas en presencia de isosorbide.

Los experimentos se llevaron a cabo para determinar el grado de inserción del isosorbide en la cadena polimérica. Se evaluaron los efectos del tiempo de reacción, y el tipo de lipasa inmovilizada (YLL y N435).

En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos para la polimerización enzimática de la ϵ -CL en presencia de isosorbide y tolueno a diferentes temperaturas y tiempos de reacción. Se puede observar que la lipasa comercial N435 es más eficiente que la lipasa inmovilizada de YLL. Las conversiones son mayores en menores tiempos de reacción.

Tabla 2. Resultados preliminares para la polimerización enzimática de la ϵ -CL en presencia de isosorbide y tolueno.

Lipasa	Conversión (%)	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	Peso molecular Experimental (g/mol)
1026	50.62	60	24	418.32
1026	73.00	60	48	897.18
1026	88.50	60	72	1033.73
1026	58.18	70	24	539.84
1026	89.51	70	48	918.87
1026	100.00	70	72	863.72
1026	88.42	80	24	865.44
1026	96.03	80	48	919.41
1026	100.00	80	72	1028.29
N435	100.00	60	24	1316.10
N435	100.00	60	48	1103.99
N435	100.00	60	72	1351.21
N435	86.87	70	24	1217.85
N435	100.00	70	48	1187.29
N435	100.00	70	72	1142.93
N435	100.00	80	24	1161.93
N435	100.00	80	48	1222.10
N435	100.00	80	72	1167.30

En la tabla 3 se muestran los rendimientos, porcentajes de isosorbide unido a PCL y los pesos moleculares de los poliésteres finales. Se puede observar que el % de inserción del isosorbide es mayor en el polímero obtenido con la lipasa inmovilizada de YLL; sin embargo, los rendimientos son mayores cuando se utiliza la lipasa comercial N435. Para todos los polímeros obtenidos se observa la formación de la PCL lineal con grupos terminales α -hidroxi- ω -carboxílico, mismos que se forman por la iniciación competitiva entre el agua contenida en la lipasa y el isosorbide (6).

Tabla 3. Poliésteres finales obtenidos por ROP enzimática.

Lipasa	Temperatura °C	Tiempo de rx (h)	HAPCLOH (%)	Isosorbide unido a PCL (%)	Mn* (g/mol)	Rendimiento (%)
N435	60	24	21.58	78.42	1792.04	56
N435	70	48	23.78	76.22	1570.61	79
N435	80	24	38.99	61.01	1586.59	62
1026	60	72	17.10	82.90	1334.34	57
1026	70	72	33.10	66.90	1111.76	36
1026	80	72	33.50	66.52	1174.54	36

*Obtenido por RMN- H^1

La reacción de polimerización enzimática resultó en mezclas de poli (ϵ -caprolactona) unida por el grupo éster al grupo hidroxilo en las posiciones 2 y 5 del isosorbide. Las estructuras del polímero obtenido fueron confirmadas por análisis de Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C . En la figura 2 se muestran los espectros de RMN- ^{13}C en la región de 170-180 ppm, para las PCL-isosorbide obtenidas mediante ROP enzimática con YLL y N435. En esta región se observan las señales para los grupos terminales de acuerdo a la figura 3.

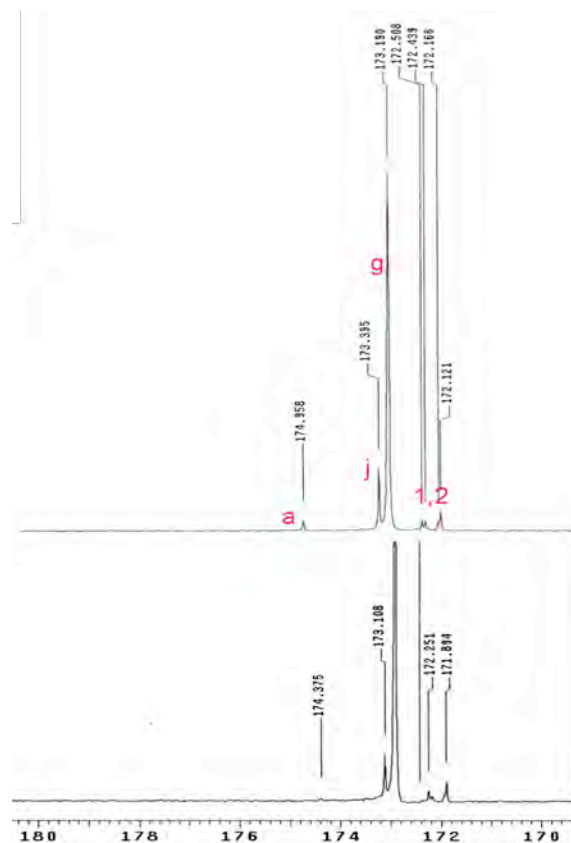


Figura 2. Espectro de RMN- ^{13}C en la región de 170-180 ppm (200 MHz, CDCl_3) para (A) PCL-isorbide Mn (RMN)= 1112 Da. R= 5 mmol CL/1mmol isorbide/12 mg YLL 1026/2 mL tolueno, T= 70 °C y 72 h de rx. (B) PCL-isorbide. Mn (RMN)= 1571 Da. R= 5 mmol CL/1 mmol isorbide/12 mg N435 a 70 °C y 48 h de rx.

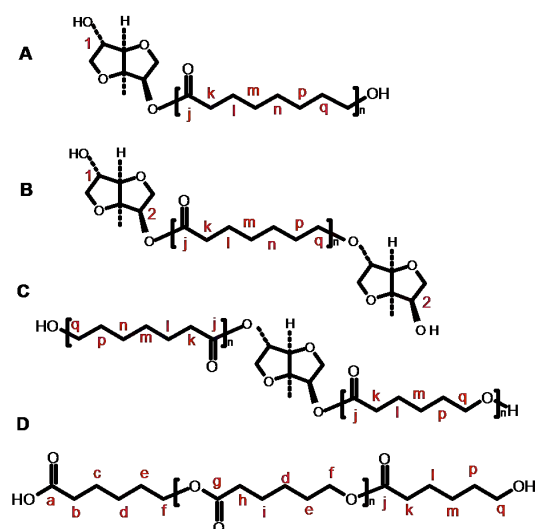


Figura 3. Especies de PCL-Isosorbide formadas durante la polimerización enzimática de la ϵ -caprolactona en presencia de isorbide.

Conclusiones

Se logró sintetizar enzimáticamente en una reacción de un solo paso (sin utilizar pasos de protección-desprotección de grupos funcionales) un nuevo polímero biodegradable basado en policaprolactona e isosorbide. Se comprobó que la lipasa comercial N435 es más específica que la lipasa inmovilizada de *Yarrowia lipolytica*. Mediante éste método se obtuvieron cadenas de polímero con grupos terminales de isosorbide.

Referencias

1. Buchholz K., Kasche V., Bornscheuer U. T. (2005) Biocatalysts and Enzyme Technology. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 1-25.
2. Albertsson A-N., Varma I. K., Rajkhowa R., Srivastava R. K., (2005) *Prog. Polym. Sci.* 30(10):949-981.
3. Guieysse D, Sandoval G, Faure F, Nicaud JM, Monsan P, Marty A. (2004) *Tetrahedron: Asymm* 15(22):3539-3543.
4. Jaffe M., U.S. Patent Application in the U.S. Patent and Trademark Office on June 1, 2006, as Application Serial No. 11/445,027 entitled ESTERS OF ANHYDROSUGAR ALCOHOLS AS PLASTICIZERS, EAST.
5. Barrera-Rivera K. A., Flores-Carreón A., Martínez-Richa A. (2008). *Journal of Applied Polymer Science.* 109(2): 708-719.
6. Barrera-Rivera K. A., Martínez-Richa A. (2009). *Macromolecular Symposia* EN PRENSA.

SINTESIS DE POLIISOPRENO MEDIANTE POLIMERIZACION EN MICROEMULSION POR LOTES.

H. Saade¹, Y. Apolinar^{1,2} R. Díaz de León¹ and R.G. Lòpez¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) Blvd. Enrique Reyna Fracc Los Pinos. Saltillo Coah. México - hsaade@ciqa.mx; rdleon@ciqa.mx; glopez@ciqa.mx ²Facultad de Ciencias Químicas UAdeC - yolanda_apolinar@hotmail.com

Se polimerizó isopreno en una microemulsión normal estabilizada con dodecil sulfato de sodio a 25 °C en operación por lotes. La polimerización procedió muy lentamente y se obtuvo una conversión final cercana a 35 %, debido probablemente a la baja frecuencia de nucleación característica del isopreno en polimerización compartimentalizada. El diámetro promedio final de las partículas fue cercano a los 30 nm. Se obtuvieron pesos moleculares relativamente bajos, probablemente debido a reacciones de transferencia de cadena al monómero o la partición de las cadenas del polímero. El valor de Tg obtenido (-60 °C) es característico del poliisopreno con peso molecular entre 3,000 y 49,000 g/mol.

Introducción

El estudio de la síntesis, caracterización y aplicación de las nanopartículas poliméricas es un tema muy interesante debido a la gran diversidad de sus usos actuales y potenciales (1). Entre este tipo de partículas, se conoce que las elastoméricas actúan como mejoradores de las propiedades mecánicas (2,3). El poliisopreno (PI) es un polímero elastomérico y en su forma altamente *cis*, es el principal componente del hule natural. Esta característica química le confiere propiedades físicas muy especiales que incluyen alta resistencia a la deformación y excelente fijación (4), por lo cual podría ser interesante la evaluación de nanopartículas de PI como agentes de reforzamiento en matrices poliméricas, tales como el poliestireno (PS). Sin embargo, los reportes en la literatura especializada sobre la síntesis de partículas de PI con diámetros pequeños son muy escasos. En esta línea, Cheong *et al.* (5) reportaron la preparación de nanopartículas de PI con Dp de entre 34 y 110 nm mediante polimerización en emulsión con bajos contenidos de monómero. Estos autores polimerizaron a 25 °C y emplearon el *ter*-dodecil mercaptano (*t*-DM) para acelerar la reacción. Por su parte, Lorenz *et al.* documentaron (6) la síntesis de partículas de PI en miniemulsión a 72 °C, bajo presión, con persulfato de potasio (KPS) como iniciador. Bajo estas condiciones reportaron haber obtenido conversiones de hasta 80-85 % y diámetros promedio de partícula de entre 80 y 140 nm. Señalan también que el PI obtenido contenía 55 % de unidades 1-4 *trans*.

Hasta donde nuestra revisión bibliográfica lo indica, no existe algún reporte sobre el uso de la técnica de polimerización en microemulsión para la síntesis de nanopartículas de

PI. Esta técnica es tal vez la más empleada para la síntesis de nanopartículas poliméricas con diámetros (D_p) menores que 50 nm (7). En este documento reportamos la polimerización de isopreno en operación por lotes en una microemulsión normal estabilizada con el surfactante dodecil sulfato de sodio (SDS).

Sección Experimental

Todos los reactivos utilizados fueron suministrados por Aldrich, con diferentes grados de pureza. Isopreno (99%), KPS (99%), tetraetilenopentamina (TEPA) (100%), SDS (98.5%), *ter*-butil hidroperóxido (*t*-BHP) (99.5%), *ter*-dodecil mercaptano (*t*-DM) (99%). A excepción del isopreno, todos los reactivos se usaron tal como se recibieron. El isopreno fue destilado a presión reducida y almacenado a 4 °C hasta el momento de usarse. El agua fue desionizada grado triple destilada. El argón fue grado UAP.

La determinación del diagrama de fases del sistema isopreno/SDS/agua se efectuó a 25 °C mediante la titulación de relaciones en peso fijas de surfactante/agua de 2.5/97.5, 5/95, 10/90, 15/85 y 22.5/77.5 con isopreno. La titulación se suspendía al observar un cambio en la apariencia de las muestras de transparente a opalescente. El isopreno se polimerizó a 25 °C en un reactor de 100 mL agitado magnéticamente en una microemulsión compuesta por 3.5 % p de monómero, 9.65 % p de SDS y 86.85 % p de agua. Se usó el iniciador redox TEPA/*t*-BHP (1/1, p/p) en una concentración del 2 % p con respecto al monómero y el agente de transferencia de cadena *t*-DM en una proporción de 0.15 % p con respecto al monómero. Previamente a la polimerización se desgasificó con argón durante 60 min y a 25 °C la mezcla de la solución micelar con el agente oxidante del iniciador (*t*-BHP) y el *t*-DM. Por separado se desgasificaron el isopreno y una solución acuosa del agente reductor del iniciador (TEPA). Para iniciar la reacción se añadieron el monómero y el agente reductor. La reacción se dejó proceder por 1440 min, período durante el cual se tomaron varias muestras a diferentes tiempos para seguir la conversión y determinar las propiedades del producto de la polimerización.

La conversión se determinó por gravimetría. El tamaño de partícula se midió por dispersión cuasi-elástica de luz (QLS) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HTEM) en un equipo Malvern Zeta Sizer Nano S90 Modelo ZEN1690 y en un Titan-300 kV, respectivamente. La temperatura de transición vítrea se determinó en un calorímetro diferencial de barrido TA Instruments DSC 2920. La distribución de pesos moleculares fue determinada en un cromatógrafo de permeación en gel (GPC) Hewlett-Packard serie 1100 con un detector de UV y calibrado con estándares de poliestireno. Para el cálculo de los pesos moleculares se usó la ecuación viscosimétrica para el PI en THF a 25 °C, $[\eta] = 1.77 \times 10^{-4} M^{0.73}$ (8).

Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra el diagrama de fases a 25 °C del sistema isopreno/SDS/agua. En este diagrama se aprecia una pequeña región unifásica en la parte rica en agua, la cual

correspondería una de microemulsión normal dada la transparencia y baja fluidez presentadas por las muestras con composiciones dentro de dicha región. Para llevar a cabo la polimerización se escogió una microemulsión cuya composición no estuviera demasiado cerca de la frontera que separa la región de las microemulsiones normales con la región opalescente de dos fases.

Al inicio de la polimerización la mezcla de reacción presentaba una apariencia transparente, pero al avanzar la reacción fue tomando un tinte blanco amarillento, el cual se conservó hasta el final de la prueba. Este cambio en la apariencia es resultado de la diferencia entre los índices de refracción de las partículas de PI formadas con el de las micelas hinchadas con monómero. En la Figura 2 se muestra la evolución de la conversión con el tiempo de reacción. Se aprecia aquí que la polimerización evoluciona lentamente y que poco después de los 800 min de reacción, lo cual corresponde a una conversión cercana a 30 %, hay una aceleración de la polimerización, probablemente debida al *efecto gel*, alcanzando cerca de 35 % de conversión para estabilizarse prácticamente en este valor hasta el final de la reacción. La lentitud de la polimerización y la baja conversión final podría explicarse como resultado de la baja constante de propagación del isopreno en la fase acuosa y que sus radicales oligoméricos normalmente terminan en la fase acuosa antes de hacerse lo suficientemente hidrófobos como para nuclear una micela (2004 Cheong 769). La adición del *t*-DM ayuda a acelerar la polimerización y a alcanzar altas conversiones, ya que el radical tiol que se forma como resultado de la reacción de transferencia de cadena es muy poco soluble en agua, lo cual propicia una mayor frecuencia de nucleación. En nuestro caso, probablemente la concentración de *t*-DM no fue lo suficientemente alta para alcanzar una mayor velocidad de polimerización y una mayor conversión final.

En la Figura 3 se aprecia el cambio del diámetro de partícula (D_p) medido por QLS y la concentración en número de partículas (N_p) con el tiempo de reacción. Los valores de N_p fueron calculados a partir de los datos de conversión de la reacción, D_p y densidad del PI (0.92 g/mL) (9). El análisis conjunto de las curvas de D_p y N_p indica que la nucleación procedió sólo al inicio de la polimerización. Después N_p se estabilizó y luego disminuyó, debido a coalescencia de las partículas, probablemente a causa de la baja temperatura de transición vítrea del PI. El valor de D_p final cercano a los 35 nm es un valor típico de los látex obtenidos mediante polimerización en microemulsión. En la Figura 4 se incluye una micrografía de una muestra del látex final y el histograma de diámetros de partícula obtenido de la medición de cerca de 260 partículas. Es de notar que valor del diámetro promedio en número (D_n), 22.2 nm, es apreciablemente menor que el D_p obtenido por QLS. También es notorio el valor relativamente alto del índice de polidispersidad de los tamaños de partícula, 1.2. Este índice se define, en nuestro caso, como D_w/D_n , donde D_w es el diámetro promedio en peso. La diferencia en los valores de diámetro de partícula probablemente provenga de que el PI presenta una T_g muy baja. Al respecto, cabe mencionar que para poder medir el tamaño de partícula por HTEM, la muestra de PI tuvo que ser previamente entrecruzada con radiación UV y teñida con tetróxido de osmio. Aún así, al someter la muestra al haz de electrones del microscopio electrónico, las partículas podría haber experimentado un encogimiento.

La distribución de pesos moleculares de la muestra del látex al final de la polimerización se presenta en la Figura 5. Se aprecia aquí una distribución monomodal de los pesos moleculares, lo cual sugiere un solo modo de terminación del crecimiento de las partículas. A partir de los valores de esta distribución se obtuvieron pesos moleculares promedio en número (Mn) y en peso (Mw) de 10.1×10^3 y de 20.4×10^3 g/mol, respectivamente. Estos valores son similares a los obtenidos en la polimerización de isopreno en emulsión reportada por Cheong (5) sin embargo, en ese trabajo, a diferencia del nuestro, se encontró una distribución bimodal de los pesos moleculares. Estos autores atribuyeron la formación de la población de bajo peso molecular a la transferencia de cadena al monómero o a la partición de las cadenas del polímero debido a la presencia del hidroperóxido. La población de alto peso molecular se atribuyó a la formación de ramificaciones o incluso algo de entrecruzamiento. En nuestro caso el bajo índice de polidispersidad y la ausencia de gel en el polímero descartan la formación de ramificaciones, por lo que probablemente el modo de terminación haya sido por transferencia de cadena al monómero o por la partición de las cadenas del polímero.

En la Figura 6 se presenta el termograma obtenido al analizar por DSC una muestra de PI aislada del látex al final de la polimerización. Se observa que a una temperatura cercana a -60 °C se presenta la transición alfa, la cual corresponde a la Tg del polímero. Este valor concuerda con el valor de Tg reportado para PI en el intervalo de pesos moleculares de 3,000 a 49,000 g/mol (10).

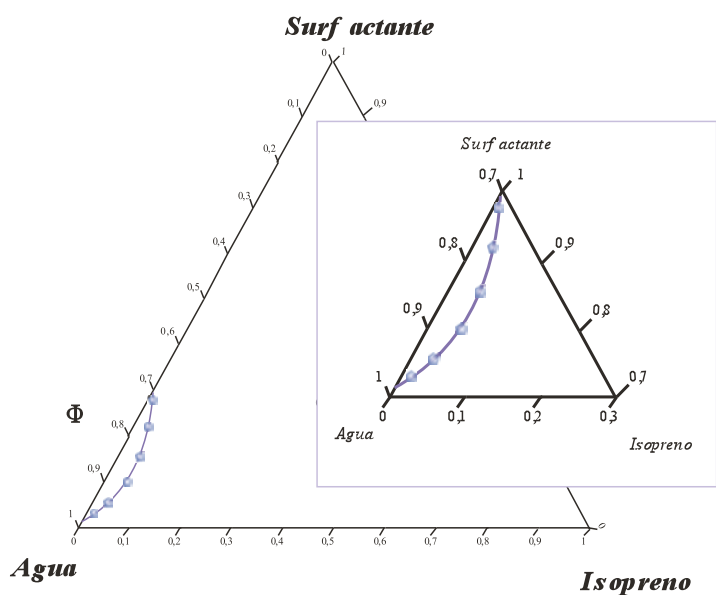


Figura 1– Diagrama de Fases ternario para el sistema agua-SDS-isopreno a 25 °C

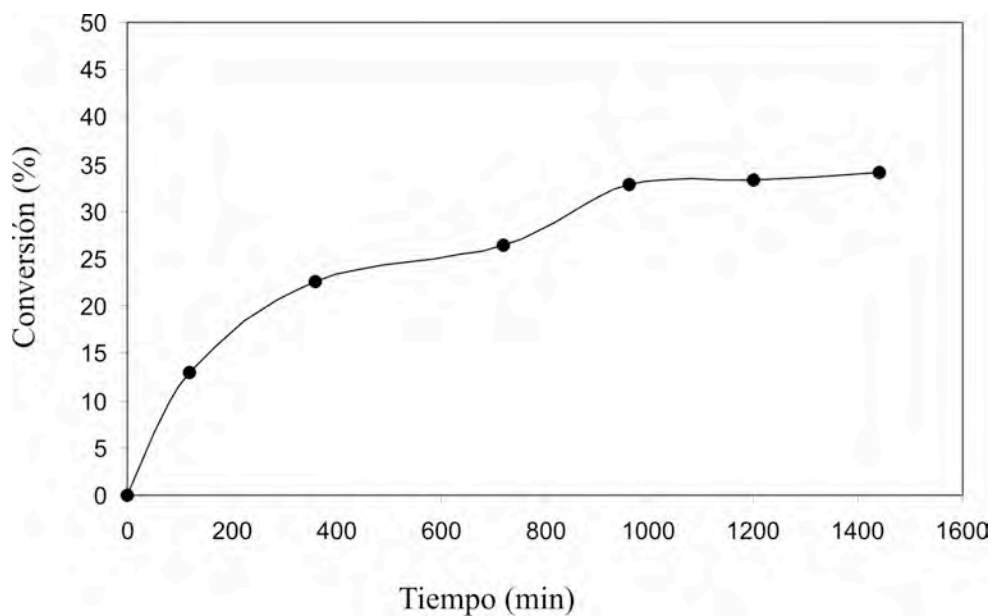


Figura 2. Comportamiento de la conversión con respecto al tiempo en la polimerización de isopreno en microemulsión normal por lotes

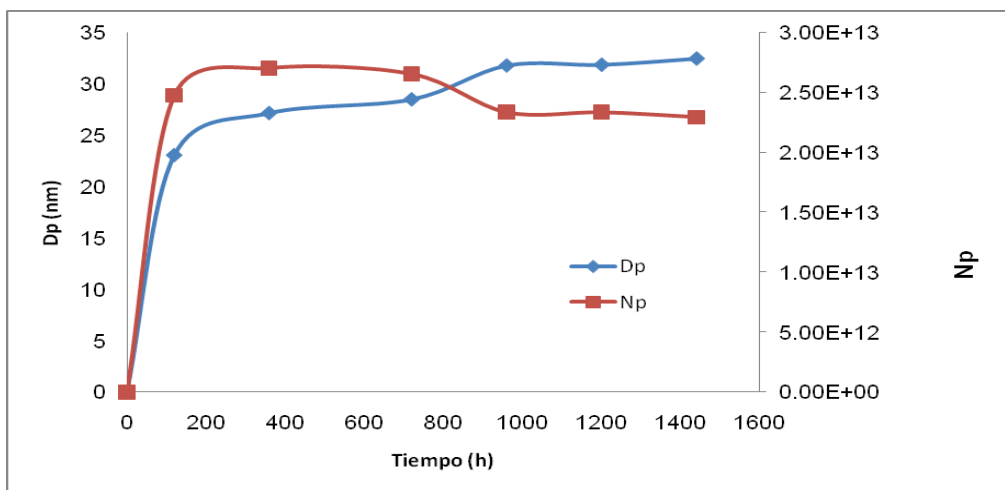


Figura 3. Comportamiento del tamaño y número de partículas con respecto al tiempo en la polimerización de isopreno en microemulsión normal por lotes.

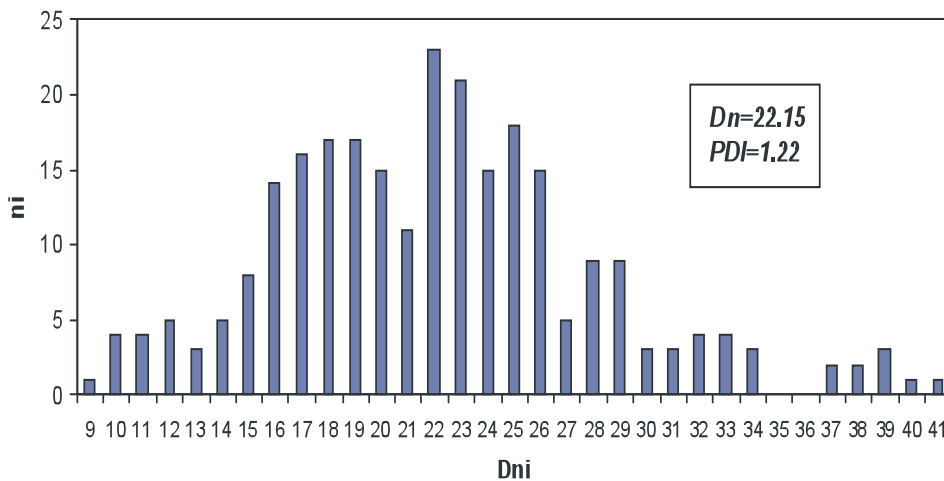
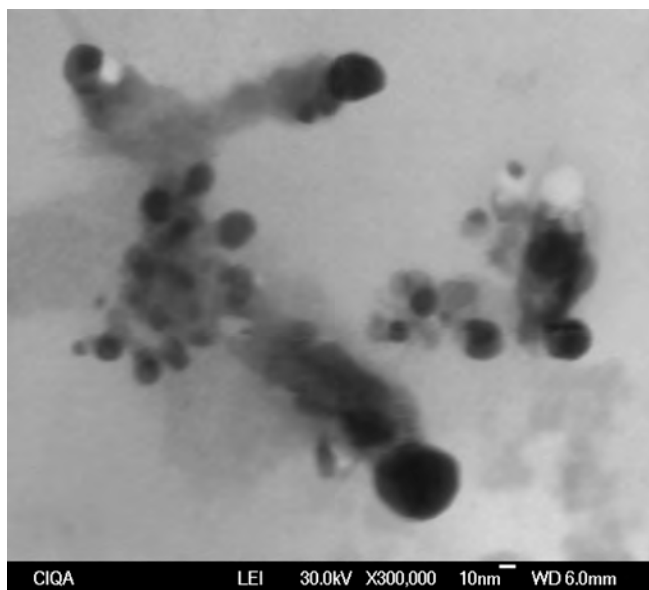


Figura 4. Micrografía por TEM de de una muestra de PI obtenida al final de la polimerización en microemulsión normal por lotes y el histograma de diámetros de partícula.

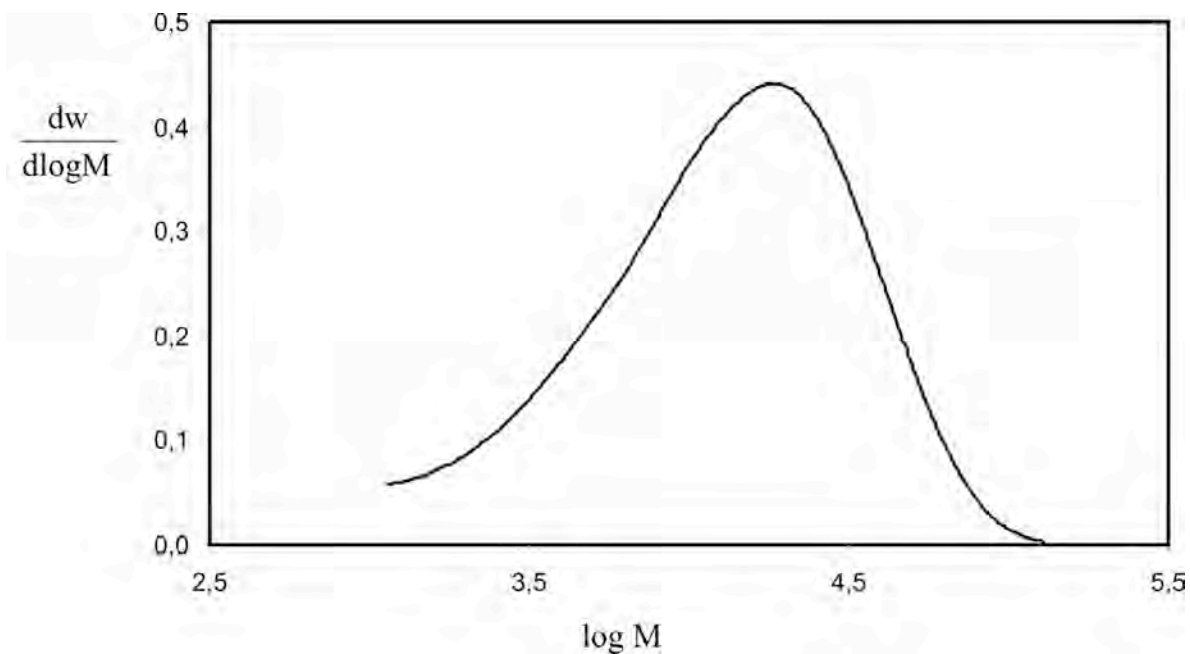


Figura 5. Distribución de pesos moleculares de una muestra de PI obtenida al final de la polimerización en microemulsión normal por lotes

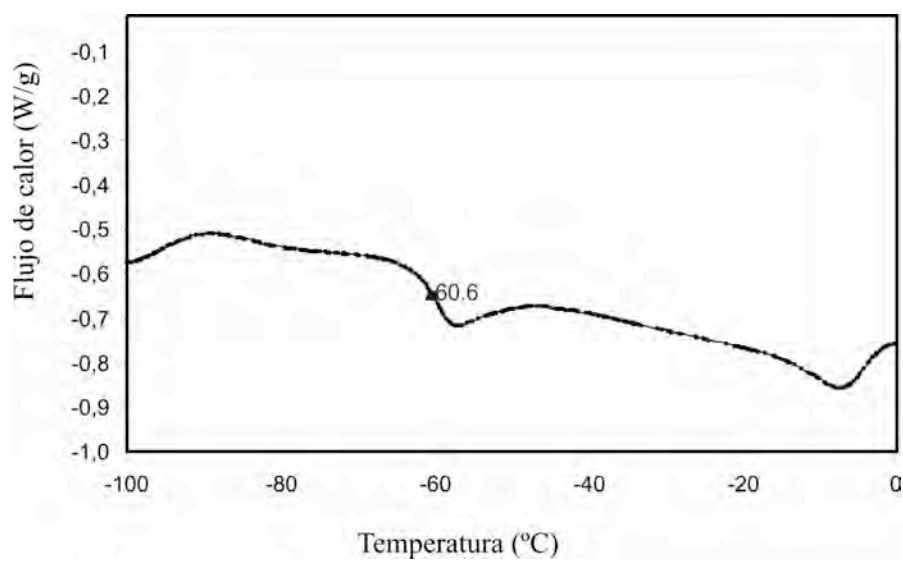


Figura 6. Termograma obtenido por DSC

Conclusiones

El sistema isopreno/SDS/agua forma una pequeña región de microemulsión normal a 25 °C. La polimerización por lotes efectuada a esta temperatura en una microemulsión con un contenido de 3.5 % p de isopreno ocurrió muy lentamente y se obtuvo una conversión final baja, debido probablemente a la baja frecuencia de nucleación. Las partículas obtenidas al final de la polimerización son del tamaño típico de las preparadas por polimerización en microemulsión. La distribución de los pesos moleculares y los bajos valores de Mn y Mw indican una posible terminación por transferencia de cadena la monómero o por partición de las cadenas. La Tg del PI obtenido concuerda con los valores reportados para PI con pesos moleculares en el intervalo 3,000-49,000.

Referencias

1. R. Ledezma, E. Treviño, Luis Elizalde, L.Perez, E. Mendizabal, J.Puig, G López. J. of Poly. Sci Part A.2005 45. 1463-1473
2. Lee C., Chen Y., Chiu W., 1998, J. Appl. Polym. Sci., 69, 13.
3. Nelliappan V., El-Aasser M. S., Klein A., Daniels E. S., Roberts J. E., Pearson R. A., J. Appl. Polym Sci. 1997, 65, 581.
4. Gilbert., Hawkett., Making surface coatings with emulsion polymerization technology: the old and the new. 2003
5. In Woo Cheong, Christopher M. Fellows, Robert G.Gilbert. Polymer 45. 2004. 769-781.
6. Miriam R Lorenz. Maria-Verena Kohnle, Martin Dass, Paul Walther, Anita Ho"cherl, Ulrich Ziener, Katharina Landfester, Volker Mailänder. 2008. Macromolecular Bioscience. (8) 711-727.
7. Candau F. In Handbook of Microemulsion Science and Technology; Kumar, P, Mittal, K. L., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1999; p 679
8. <http://www.ampolymer.com>
9. The Sigma-Aldrich library of regulatory and safety data.2008. 3151.
10. J. M. Widmaier and G.C. Meyer. Ecole d'pplication des Hauts PolymBres, 67000 Strasbourg, 1980. 450-452.

HIDROGELES DE POLI(VINIL ALCOHOL) ENTRECruzADOS CON POLI(ETILENGLICOL): ESTUDIOS DE HINCHAMIENTO Y LIBERACIÓN DE FÁRMACOS

J. L. Gadea Pacheco¹, S. M. Nuño Donlucas², I. Katime Amashta¹, L. C. Cesteros Iturbe¹.

¹ Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia Supramolecular, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Barrio Sarriena s/n, Campus Leioa, 644, Bilbao, España - c.cesteros@ehu.es

² Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara (CUCEI) - gigio@cencar.udg.mx

En este trabajo se realiza un estudio sobre el comportamiento de hinchamiento y liberación de fármacos que tienen los hidrogeles sintetizados a partir de poli(vinil alcohol) (PVA) entrecruzado químicamente mediante reacción de esterificación con poli(etilenglicol) (PEG). Se emplearon para la síntesis del hidrogel diferentes relaciones (en % masa) de ambos polímeros desde un 10% hasta un 50% de PVA. De igual forma, se realizó un estudio comparativo de acuerdo al grado de hidrólisis del PVA. Para esto se empleó PVA con diferentes grados de hidrólisis: 80, 58, 45 y 32 %. El peso molecular de los polímeros empleados es de 600 g/mol y 80,000 g/mol para el PEG y PVA, respectivamente. El grado de hinchamiento en los hidrogeles obtenidos tiene un rango comprendido entre 4 y 26 que dependen del contenido de PEG y del grado de hidrólisis de PVA en el gel. La velocidad de hinchamiento de todos los hidrogeles se ajusta bien a un comportamiento cinético de segundo orden.

Se empleó teofilina para realizar estudios de liberación de fármaco. La liberación del fármaco está regulada fundamentalmente por el grado de entrecruzamiento del hidrogel. Así, a medida que aumenta la concentración de PEG y, por tanto, aumenta su entrecruzamiento, el porcentaje de liberación de fármaco disminuye. Las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro CINTRA-303 a una longitud de onda de 271 nm. El medio empleado para la liberación fue una solución Tampón de pH 5.0 y con una temperatura de 37°C.

Introducción

Los hidrogeles son materiales que pueden ser sintetizados con una gran variedad de propiedades y con diferentes aplicaciones en diversas áreas, tales como: medicina, agricultura, farmacia, en la industria de alimentos, entre otros. Las propiedades del hidrogel dependen de la estructura molecular y de sus condiciones de su síntesis¹. Los polímeros en la actualidad tienen grandes aplicaciones en el campo de los biomateriales debido a su gran versatilidad y a la amplia gama de propiedades que ofrecen, muchos de los cuales han mostrado gran biocompatibilidad en sangre, tejidos, células etc. Dentro de los biomateriales juegan un papel relevante los polímeros hidrófilos, materiales con características blandas y porosas. Estos materiales absorben grandes cantidades de fluidos, hinchándose hasta alcanzar el equilibrio de hinchamiento. Existen grandes intereses en desarrollar hidrogeles que permitan liberar sustancias activas de la forma más eficiente. Muchos hidrogeles se obtienen a partir de polímeros sintéticos que muestran una alta biocompatibilidad pudiendo ser usados como sistemas de liberación controlada de principios activos². La velocidad de liberación de fármaco depende de la estructura y termodinámica del hidrogel, así como del fármaco y el medio donde será liberado. La teofilina es una droga usada en tratamientos de

insuficiencia respiratoria o asma. Generalmente se administra en la forma de tabletas; pero también hay otra forma posible de aplicación y es colocar una matriz polimérica adecuada en la cavidad bucal³.

En este trabajo reportamos los estudios de contenido de agua y de la cinética de hinchamiento realizados a los hidrogeles sintetizados a partir de PVA entrecruzados con PEG. Así como también el comportamiento que tienen estos hidrogeles en la liberación de teofilina.

Sección Experimental

Para estos estudios se utilizó poli(acetato de vinilo) (PVAc) de peso molecular 80,000 g/mol (Erkopol B-60). Del cual se obtuvo mediante hidrólisis ácida el PVA con diferentes grados de hidrólisis (80, 58, 45 y 32 %)⁴. El polietilenglicol (PEG), de peso molecular 600 g/mol, es de origen comercial (Aldrich). La síntesis de los hidrogeles de PVA con diversas relaciones de PEG, así como también la obtención de los xerogeles, fue reportado previamente por L.C. Cesteros et al⁴.

Los estudios de hinchamiento se realizaron en una solución Buffer a pH 5.0 a una temperatura de 25°C. Para ello el xerogel fue cortado en forma de disco con un diámetro de 4 ± 0.3 mm y una altura de 1 ± 0.3 mm. En cada inicio de la prueba los xerogeles fueron colocados en un desecador hasta peso constante. Los discos así preparados se sumergieron en 15 mL de la solución Buffer, midiendo por gravimetría la ganancia de peso en función del tiempo de inmersión.

Los hidrogeles se cargaron con la teofilina en una disolución de ésta con una concentración de 3800 ppm. Para ello, una vez secos se cortaron en discos que fueron sumergidos en la disolución mencionada por alrededor de 72 horas a temperatura ambiente y en ausencia de luz. Finalmente, se secaron a temperatura ambiente hasta alcanzar peso constante. El medio de liberación fue 100 mL de solución Buffer a pH 5.0 y con una temperatura de 37°C. El equipo utilizado para las mediciones fue un espectrofotómetro UV-Visible Cintra-303 y las mediciones se llevaron a cabo a una longitud de onda de 271 nm.

Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos para el hinchamiento para la relación de PEG-PVA (70/30) se muestran en la figura 1. En esta figura se aprecia que prácticamente se alcanza el equilibrio de hinchamiento a partir de 8 horas. También se puede observar que el grado de hinchamiento aumenta conforme aumenta el grado de hidrólisis de PVA en el hidrogel. La velocidad de hinchamiento se ajusta bien a un comportamiento cinético de segundo orden (ver figura 2). En la tabla 1 se presentan los datos de este comportamiento para los hidrogeles sintetizados, con un coeficiente de correlación igual o superior de 0.999. En dicha tabla también se indica el porcentaje de hidratación ($H_{p.c.}$), cuyos valores obtenidos experimentalmente y los calculados son muy parecidos. Además, se muestran los valores de la constante de velocidad (K_{Hp}) y la fracción en volumen del polímero en el hidrogel (ϕ). Es importante señalar que cuando el hidrogel contiene PVA con un 80% hidrólisis el

comportamiento en hinchamiento, en función del contenido en PEG, es contrario al resto de los hidrogeles. Esto puede explicarse porque para este grado de hidrólisis el PVA tiene un comportamiento más hidrófilo que el PEG; por lo contrario, cuando el PVA tiene un grado de hidrólisis menor a 58% es menos hidrófilo que el PEG.

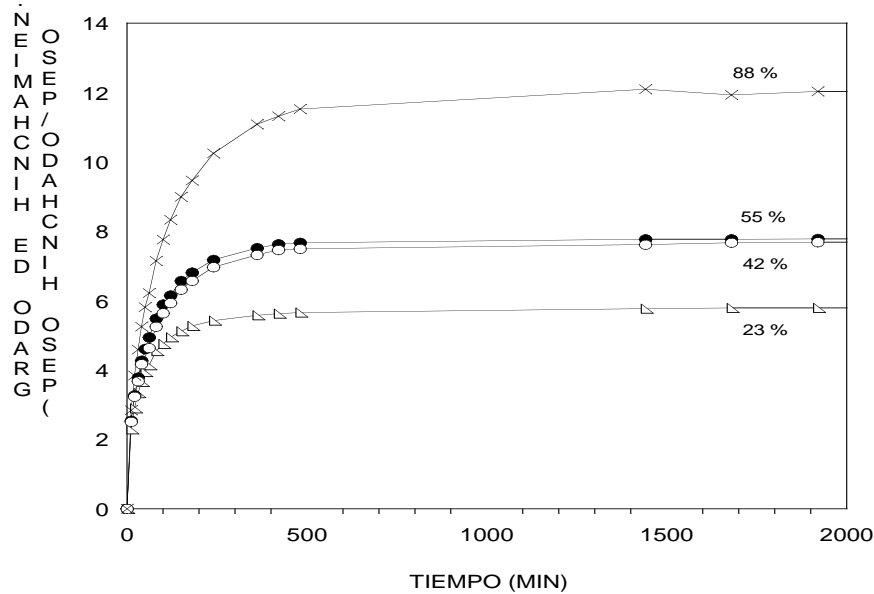


Figura 1. Hinchamiento de hidrogeles de PEG-PVA (70-30) medidos en disolución tampón a pH=5.0 y a 25°C de temperatura.

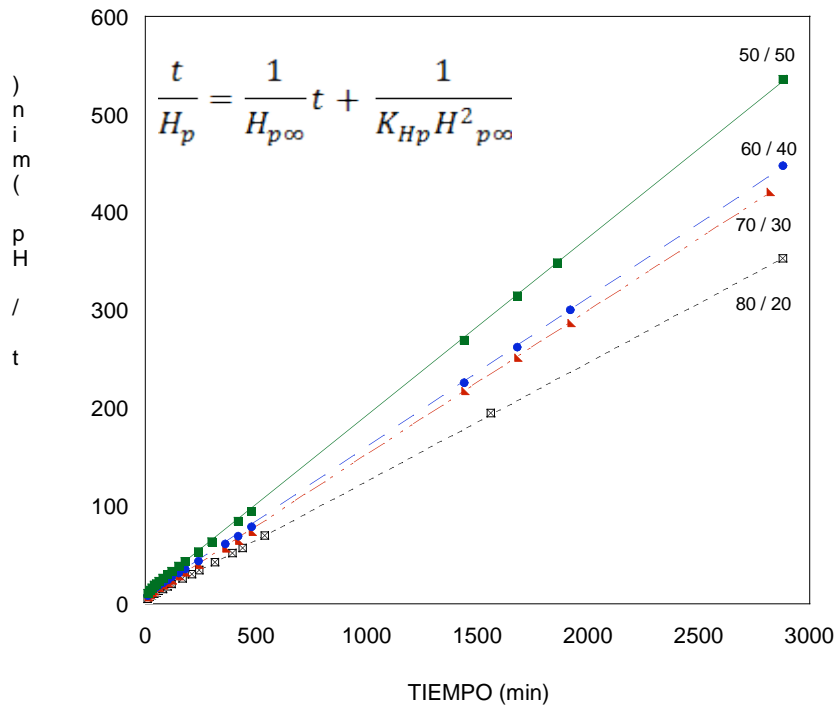


Figura 2. Hinchamiento (a pH=5.0 y 25°C) de hidrogeles de PEG-PVA (PVA 58% de hidrólisis) ajustado a una ecuación cinética de segundo orden.

Tabla 1. Valores de % $H_{p\infty}$ y K_{Hp} en función de la cantidad de PEG/PVA y del grado de hidrólisis del PVA.

PEG/PVA	88% Hidrólisis de PVA				58% Hidrólisis de PVA			
	Calc. % $H_{p\infty}$	Exper. % $H_{p\infty}$	K_{Hp} 10^{-3}	ϕ	Calc. % $H_{p\infty}$	Exper. % $H_{p\infty}$	K_{Hp} 10^{-3}	ϕ
90/10	552	548	8.98	0.151	--	--	--	--
80/20	821	806	2.77	0.091	828	816	2.82	0.098
70/30	1129	1095	1.55	0.071	681	670	3.70	0.107
60/40	1832	1731	0.42	0.060	659	643	2.72	0.131
50/50	--	--	--	--	551	537	3.07	0.174
PEG/PVA	45% Hidrólisis de PVA				32% Hidrólisis de PVA			
	Calc. % $H_{p\infty}$	Exper. % $H_{p\infty}$	K_{Hp} 10^{-3}	ϕ	Calc. % $H_{p\infty}$	Exper. % $H_{p\infty}$	K_{Hp} 10^{-3}	ϕ
80/20	756	748	3.73	0.115	--	--	--	--
70/30	667	657	3.68	0.144	488	484	7.01	0.170
60/40	518	533	4.34	0.174	423	418	8.14	0.192
50/50	364	359	7.85	0.217	284	284	15.86	0.273

La carga con teofilina no afecta apreciablemente el grado de hinchamiento en el equilibrio de los hidrogeles. Para los estudios de liberación, las mediciones al inicio fueron cada 10 minutos posteriormente cada 30 minutos y finalmente cada hora. En la tabla 2 se muestran los tiempos en que los hidrogeles alcanzan el equilibrio de liberación de teofilina y, como se puede observar, presentan un comportamiento contrario cuando hay PVA con un grado de hidrólisis del 88% que cuando éste es menor.

Tabla 2. Tiempos de equilibrio de liberación de teofilina en función de la cantidad de PEG/PVA y del grado de hidrólisis de PVA.

GRADO DE HIDRÓLISIS DE PVA			
PEG/PVA	88 %	42 %	23 %
90/10	150 minutos	--	--
80/20	240 minutos	300 minutos	--
70/30	360 minutos	300 minutos	180 minutos
60/40	360 minutos	240 minutos	150 minutos
50/50	--	150 minutos	120 minutos

En la tabla 3 se presentan datos de la concentración máxima de liberación de teofilina (concentración de equilibrio) en los hidrogeles. Como se puede apreciar, la concentración de

liberación también depende del grado de entrecruzamiento que tiene el hidrogel, así como también del grado de hidrólisis de PVA presente en el mismo.

Tabla 3. Datos de concentración de la liberación máxima de teofilina (ppm) por cada gramo de hidrogel en función de la cantidad de PEG/PVA y del grado de hidrólisis de PVA.

GRADO DE HIDRÓLISIS DE PVA			
PEG/PVA	88 %	42 %	23 %
90/10	457 ppm	--	--
80/20	686 ppm	1358 ppm	--
70/30	1063 ppm	1175 ppm	940 ppm
60/40	1643 ppm	961 ppm	774 ppm
50/50	--	671 ppm	424 ppm

Conclusiones

El contenido de agua en equilibrio del hidrogel y la cinética de hinchamiento dependen del grado de entrecruzamiento y del grado de hidrólisis de PVA empleado para la síntesis de hidrogeles de PEG-PVA. Incrementando el grado de hidrólisis de PVA éste es el componente que controla la hidrofilia en el hidrogel. Y de manera contraria, si el PVA tiene menor grado de hidrólisis es el contenido en PEG quien lo hace.

Se aprecia una disminución en la concentración del fármaco liberado cuando el grado de hidrólisis del PVA disminuye y cuando aumenta la concentración de éste mismo en el gel. Un comportamiento contrario sucede cuando el grado de hidrólisis es del 88%, ya que al aumentar la concentración de PVA la concentración de teofilina liberada también aumenta.

Referencias

1. L. C. Cesteros; R. G. Teresa; I. Katime. Eur. Pol. J. 2009, 45, 674-679.
2. J. L. Escobar; L. Agüero; D. Zaldívar; E. Ramírez. Biomecánica, 2000, 8(1), 54-57.
3. I. Katime, O. Canjura; L. C. Cesteros; E. Mendizabal; A. P. Mendizabal. J. Pol. Sc. 2009, 112, 1630-1635.
4. L. C. Cesteros; J. L. Gadea; I. Katime; L. Perez. Congress EPF09, Graz, Austria, 2009.

ESTUDIO DE LIBERACIÓN DE UN FÁRMACO EN GELES DE POLI (ÁCIDO ACRÍLICO) / METIL CELULOSA

Antonio-Cruz R^{1*}, Torres-Delgado B. A.¹, Chávez-Cinco M. Y.¹, Mendoza-Mtz. A. M.¹, Cruz-Gómez M. J.², Rivas-Orta V.³

¹Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Av. 1° de Mayo s/n, Col. Los Mangos, C.P. 89440 Ciudad Madero, Tamaulipas, México.

²Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, Ciudad Universitaria # 3000, C.P. 04510 México, D.F.

³Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Boulevard Petrocel Km. 1.3, Puerto Industrial, C.P. 89600 Altamira, Tamaulipas, México.

E-mail: rantonio70@yahoo.com

1. Resumen

Los polímeros son un importante componente de muchos productos novedosos en el mercado, han tenido un gran auge en aquellos dedicados al campo farmacobiológico. Los hidrogeles o polímeros súper absorbentes, son materiales entrecruzados que tienen la capacidad de absorber grandes cantidades de soluciones acuosas sin disolverse. Se realizó un estudio en geles, comprendiendo la síntesis y evaluación del gel basado en poli (ácido acrílico) y metilcelulosa, para la incorporación de un fármaco. Se elaboraron pruebas preliminares de hinchamiento para los geles con un pH 7 y cuatro temperaturas (33, 35, 37 y 39°C). Los geles en estado de xerogel e incorporados con el fármaco, se caracterizaron mediante el análisis FTIR (Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier) utilizando el método de pastilla de KBr, estos espectros mostraron los picos característicos de todos los materiales utilizados en este sistema PAA, MC y del fármaco; se analizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para las diferentes relaciones de geles de MC/PAA, en estado de xerogel e incorporados con el fármaco; y por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), obteniendo las temperaturas de transición vítrea para cada relación de PAA/MC.

2. Introducción

Un gel es una forma de materia entre un sólido y un líquido. El sistema matricial del polímero es estabilizada por el entrecruzante el cuál puede presentar enlaces covalentes, cargas complejas, enlaces por puentes de hidrógeno, enlaces de tipo Van der Waals o interacciones hidrofóbicas [1]. El líquido impide que la red polimérica se colapse, mientras que la red impide que el líquido fluya libremente. En el caso de que el líquido parte del gel sea agua entonces se le denomina hidrogel [2].

La necesidad generada por el desarrollo de drogas que no pueden ser administradas por las vías tradicionales, intramuscular, subcutánea o endovenosa, cabe mencionar que se han obtenido excelentes resultados [3], ya que se puede suministrar un fármaco de manera localizada y controlada en el lugar donde debe

ejercer su acción. Por ejemplo, en la elaboración de dispositivos que incorporan una droga en una matriz bioabsorbible; la liberación y consiguiente disponibilidad de la droga en algunas ocasiones, está determinada por la velocidad con que se degrada el polímero que la contiene.

Este trabajo tuvo la finalidad de sintetizar un gel a partir de ácido acrílico (AA), el cual es un monómero polielectrólito capaz de ionizarse cuando se somete en medio acuoso, causando un aumento considerable en su volumen. La metil celulosa (MC), es un derivado de celulosa, la cual exhibe un valor de solubilidad medio, que depende del grado de sustitución. El gel de PAA/MC se le incorporó un fármaco (ketoprofeno) (KTP) por medio de hinchamiento, para realizar un estudio preliminar para su posible utilización como sistema liberador de fármacos con el objetivo de hacer un gel sintético/orgánico que sea parcialmente biodegradable.

3. Condiciones Experimentales.

3.1 Preparación de geles.

Los geles se prepararon de acuerdo al procedimiento de Rivas [4], y se sintetizaron geles a partir de AA y MC a tres relaciones de AA/MC (25/75, 50/50 y 75/25) como se muestra en la tabla 1, para su evaluación en la incorporación de fármacos. La síntesis de los geles se realizó en un reactor de 3 bocas a 80°C por 3 horas bajo una atmósfera inerte y agitación constante. La polimerización de PAA fue realizada por radicales libres utilizando como iniciador persulfato de potasio y como agentes entrecruzantes al glutaraldehído y la N, N metilbisacrilamida. Después de la síntesis, los geles PAA/MC se cargaron con ketoprofeno (KTP) por hinchamiento de los geles en una solución de KTP, el KTP (50mG/mL) se disolvió en una solución de alcohol etílico-agua (1:1); y se obtuvieron geles cargados con 1 a 5% de KTP relativo a sus componentes macromoleculares. Las pruebas de hinchamiento para los geles en estado de xerogel se realizaron con un pH 7 y cuatro temperaturas (33, 35, 37 y 39°C). Los geles se caracterizaron por FTIR, SEM y DSC.

Tabla 1 Relaciones AA/MC al 5% en peso de la mezcla polimérica.

Relación AA/MC	AA (gramos)	MC (gramos)
25/75	1.25	3.75
50/50	2.5	2.5
75/25	3.75	1.25

3.2 Preparación para las pruebas de hinchamiento en geles de PAA/MC.

Evaluación del grado de hinchamiento a tres temperaturas (35, 37 y 39 ° C) y seleccionar las muestras en forma de película de PAA/ MC. Posteriormente se obtuvo las películas en trozos pequeños de 400 mG y se transportarán en viales. Estos servirán para realizar las pruebas de hinchamiento. Se iniciaron las pruebas de hinchamiento después de dos días de secado; se anota el peso registrado del vial con la muestra al comienzo de las pruebas, y el tiempo de hinchamiento se evaluará durante 12 horas continuas [4].

Se agregó la cantidad de 400 mG de agua a la muestra y pesar. Posteriormente se esperó hasta que el agua sea absorbida (desde 10 minutos hasta 1 hora), para observar los cambios en la película. Nótese el hinchamiento del gel. Se pesó el vial cuando el gel haya absorbido todo el líquido, y anotar el valor registrado por la balanza. Agregar la cantidad de 100 mG de agua y esperar a que nuevamente sea absorbida por el gel. Pesar y anotar el valor que determinó la balanza; y siguió con el procedimiento cada 24 horas, hasta que el gel llegue a su límite de absorción, es decir su punto de equilibrio [4].

4. Resultados y discusión.

En los geles, las características según el contenido de los polímeros durante la síntesis utilizada, mostraron que conforme se aumentó la MC según la relación utilizada (25MC/75PAA, 50MC/50PAA, 75MC/25PAA), se fueron opacando, mientras que, los geles con más PAA son flexibles y pierden su flexibilidad cuando se aumenta la MC.

Las pruebas de hinchamiento de los geles se realizaron a cuatro temperaturas a pH 7, para determinar la capacidad de absorción, cuando estas llegan al punto de equilibrio de absorción. Además, de observar cómo influye la temperatura en este fenómeno sobre los geles; notándose que se ven afectados por el aumento de la temperatura en el hinchamiento ya que conforme se incrementa ésta el hinchamiento disminuye, como se muestra en la

figura 1. El comportamiento anterior se debe a que la influencia de la temperatura hace que las cadenas de la estructura tiendan a relajarse cuando están a 33 °C, mientras que a 35, 37 y 39 °C se contrae el gel a un determinado tiempo y, los espacios se reducen.

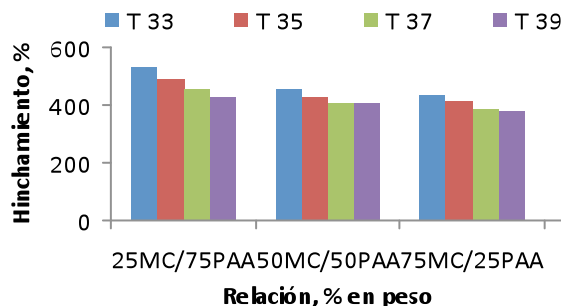


Figura 1. Efecto de la relación MC/PAA sobre el porcentaje de hinchamiento a diferentes temperaturas.

En la figura 2 se observan los espectros FTIR de PAA/MC donde a 3200 cm^{-1} se encuentra un pico pronunciado perteneciente a una flexión OH del grupo COOH del PAA, a 2943 cm^{-1} existe la presencia de una vibración de estiramiento CH_3 del grupo sustituyente de la MC. A 2838 cm^{-1} se encuentra un estiramiento CH_2 y en la región de las huellas digitales se corrobora la presencia del grupo sustituyente de la MC debido a la flexión CH_3 a 1399 cm^{-1} ; las bandas correspondientes al PAA se acentúan cuando se incrementa al contenido de la muestra, y conforme se aumenta el contenido de la MC se observa que el pico de 2933 cm^{-1} derivado del estiramiento CH_3 se incrementa.

En la figura 3 se observa espectros de PAA/MC cargados con el fármaco KTP donde a 1736 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento de grupos carboxílicos dimericos aportado por el PAA, el análisis efectuado a la región de los estiramientos carboxílicos del KTP en donde la región se extendió de 2000 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} debido al ancho de algunas bandas; en cambio la banda del KTP ubicada a 1690 cm^{-1} corresponde al estiramiento carboxílico del dímero, sufre un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda debido a los grupos carbonilos aportados por el PAA y el KTP.

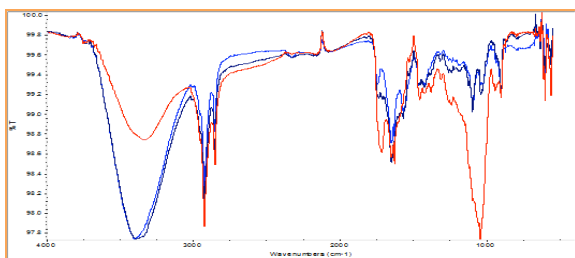


Figura 2. Espectros FTIR sin KTP con

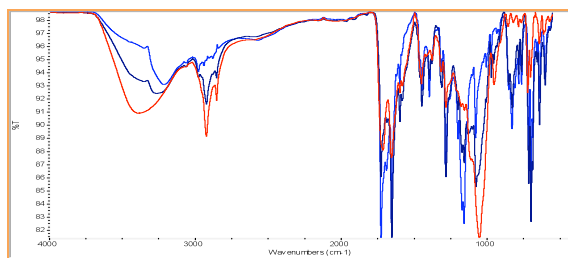


Figura 3. Espectros FTIR con KTP con

25MC/75PAA, 50MC/50PAA y 75MC/25PAA.

25MC/75PAA, 50MC/50PAA y 75MC/25PAA.

En la figura 4 (a) se muestra una micrografía del gel 25MC/75PAA y se puede notar pequeñas aglomeraciones de PAA y diminutas partículas de color blanco atribuidas al PAA sin reaccionar, además de observar una superficie irregular y secciones oscuras en las película relacionadas con el contenido de MC en la matriz. Por otro lado, la figura 4 (b) muestra pliegues y relieves atribuidos a las cadenas de PAA y se aprecia regiones blancas debido a los cristales de KTP, observándose la inclusión del fármaco en el gel.

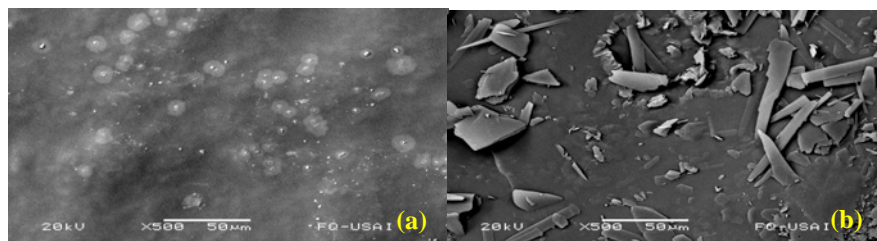


Figura 4. Micrografía del gel 25MC/75PAA (a) sin KTP y (b) con KTP.

Los análisis de DSC mostraron las T_g de cada gel, para el gel 25MC/75PAA fue de 53°C , para el gel 50MC/50PAA la T_g es 56°C y para el gel 75MC/25PAA la T_g fue de 71°C correspondiente al PAA y 128°C correspondiente a la MC. Por otro lado, la MC entrecruzada tiene una T_g de 50°C y la T_g del PAA entrecruzado es de 152°C .

5. Conclusiones

Se obtuvieron geles a partir de PAA y MC, donde los geles que contiene mayor cantidad de PAA presentan hasta 531% de hinchamiento, a temperaturas de 33 y 35°C se obtuvieron mayor hinchamiento, debido a la relajación de la red polimérica. En los geles cargados con KTP, se obtuvo la mayor absorción para la relación de 25MC/75PAA obteniendo 6.5% en peso de KTP cargado en los geles. La inclusión del KTP se pudo corroborar en los análisis de FTIR, donde se observaron las bandas características del KTP, así como los grupos funcionales característicos de los geles. Los análisis de SEM mostraron que un incremento de la MC da como resultado una superficie lisa y sin relieves, y también fue posible corroborar la inclusión del KTP. Los DSC mostraron la T_g

para cada gel, mostrando separación de fases, es decir la formación de dos redes tridimensionales.

6. Referencias.

- [1] Escobar, J.; García, D.; Valerino, A.; Zaldívar, D.; Katime, I.; “Influencia de la temperatura y la composición de los copolímeros sobre el proceso de hinchamiento en hidrogeles de poli (n-isopropilacrilamida-co-n, dimetilacrilamida), Revista Iberoamericana de Polímeros Vol. 4(4) 1-13, (2003).
- [2] Rigel, E.; Licea, A.; Cornejo, J.; Friedrich, K.; “Preparación de geles anfifílicos sensibles a diferentes valores utilizando monómeros de ácidos con espaciadores hidrofóbicos”; Revista de la Sociedad Química de México, Vol. 47, Num. 3 251-257 (2003).
- [3] Luzardo, A.; Otero, F.; Blanco, J.; “Elaboración de hidrogeles de ácido poliacrílico. Estudios preliminares de hinchamiento”; VI Congreso de la Sociedad Española de Farmacia Industrial y Galénica. Granada (2003).
- [4] Rivas, V.; “Síntesis y Caracterización de geles a partir de ácido acrílico y derivados de celulosa”; Tesis Doctoral; Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (2008).

Síntesis y Caracterización de un Biopolímero de Quitosano-Xantana

Antonio-Cruz, R.*¹; Cruz-Maldonado, C.¹; Mendoza-Martínez A. M.¹; Zavala-Arce, R. E.²;
García-Gaitán, B.²

¹Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Av. 1° de Mayo s/n, Col. Los Mangos, C.P. 89440
Ciudad Madero, Tamaulipas, México.

²Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico S/N, Ex-Rancho La Virgen, C.P. 52140
Metepec, Edo. De México, México.

E-mail: rantonio70@yahoo.com

1. Resumen

Se sintetizó un hidrogel a partir de los biopolímeros de quitosano y xantana, variando las cantidades de ambos polímeros dentro de la red: (75/25, 67/33 y 50/50). Se llevaron a cabo reacciones de entrecruzamiento en los hidrogeles Q/X empleando glutaraldehído (GA), variando su concentración en 0.5, 1 y 5% en peso, sobre el total de la muestra. Los materiales obtenidos fueron analizados mediante FTIR-ATR, en los cuales se muestran interacciones correspondientes a la reacción de entrecruzamiento con el glutaraldehído, como lo son las bandas correspondientes a los enlaces C-H y aquellas alrededor de los 1600-1650 cm^{-1} que pueden ser atribuidas a los enlaces C=N, correspondientes a los grupos imino. Resultados de la determinación de la fracción de agua arrojan valores entre .98 y .99, siendo la relación de 50/50 con 5% de GA la que presentó el valor máximo, debido probablemente a la gran cantidad de grupos hidroxilo libres presentes en el hidrogel y correspondientes principalmente a la xantana.

2. Introducción

La contaminación del agua por metales pesados es un serio y difícil problema para la ecología y la salud, ya que son considerados peligrosos debido a su no biodegradabilidad, su alta toxicidad a bajas concentraciones y su capacidad para acumularse en diferentes organismos. Uno de los procesos empleados para su remoción es la adsorción, utilizando polímeros naturales, siendo el quitosano uno de los más estudiados ya que debido a que es un polímero cristalino, puede adsorber iones metálicos en la región amorfa de los cristales [1]. Se ha encontrado que los hidrogeles de este material, mejoran la capacidad de adsorción de los iones,

reduciendo la cristalinidad a través del proceso de formación del gel, sin embargo una de las mayores limitaciones que presentan es la pobre resistencia ácida y fuerza mecánica [2] Diversas investigaciones señalan que por medio de la reacción de entrecruzamiento y por otro lado por la combinación de mezclas de polímeros se mejoran estas limitaciones y se obtienen materiales con mejores propiedades. Es por ello que en el presente trabajo se plantea la adición de la goma Xantana dentro de la red del hidrogel, variando su contenido dentro de la misma en 3 relaciones Q/X (67/33, 50/50 y 75/25). Para mejorar su resistencia a medios ácidos se llevan a cabo reacciones de entrecruzamiento empleando glutaraldehído (GA). Se analizaron los materiales mediante espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier, para la determinación de los principales grupos funcionales presentes en el hidrogel.

3. Condiciones Experimentales

Los hidrogeles fueron obtenidos en base al método propuesto por Li y Bai en el 2005[3], adaptado para la síntesis del biopolímero de quitosano-xantana. Una solución acuosa de ácido acético (2% w/w) fue empleada como solvente para el quitosano y agua para el caso de la xantana. Se prepararon soluciones de ambos polímeros al 0.65% w/w. La xantana fue inyectada gota a gota en la solución de quitosano. Se dejaron interaccionar ambos polímeros por dos horas más, para la completa formación del hidrogel físico. Para llevar a cabo la reacción de entrecruzamiento, una cantidad de entrecruzante fué adicionada a la solución Quitosano-Xantana. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 70 °C durante 3 horas con agitación continua, manteniendo una atmósfera inerte. Una vez terminada la reacción se procedió al filtrado de los hidrogeles y posterior lavado con agua. Para la determinación de la fracción de agua, se tomó el peso de las perlas húmedas, considerado como peso inicial, se procedió al secado de las perlas hasta peso constante y se cuantificó el porcentaje de la fracción de agua. En todo el

proceso se empleó agua desionizada. El quitosano y la xantana empleados para la síntesis, así como los xerogeles obtenidos fueron caracterizados mediante FTIR.

4. Resultados y discusión.

La figura 1 muestra los espectros infrarrojos del quitosano y la xantana empleados durante la síntesis de los materiales. En el espectro del quitosano, se aprecia una banda característica entre los 3500 y 3000 cm^{-1} , atribuida a estiramientos del tipo N-H y O-H. Dos picos (3373 y 3319 cm^{-1}) correspondientes a una amina primaria ($-\text{NH}_2$). La señal propia de la banda I de amida esta en los 1662 cm^{-1} , así como la banda II de amida aparece a la derecha de esta absorción a los 1608 cm^{-1} . En el espectro correspondiente a la xantana aparece una banda pronunciada entre los 3500 y 3000 cm^{-1} característica de las vibraciones de estiramiento de los grupos O-H. Un pico a los 1734 cm^{-1} es correspondiente a estiramiento de los enlaces C=O de los grupos éster. Una banda pronunciada aproximadamente a los 1616 cm^{-1} y unos picos de mediana intensidad alrededor de los 1400 cm^{-1} , pueden ser atribuidos a estiramientos de los grupos carboxílicos ionizados (COO^-). La señal intensa presente a los 1062 cm^{-1} es la correspondiente a la absorción característica del enlace C-O de los grupos éter.

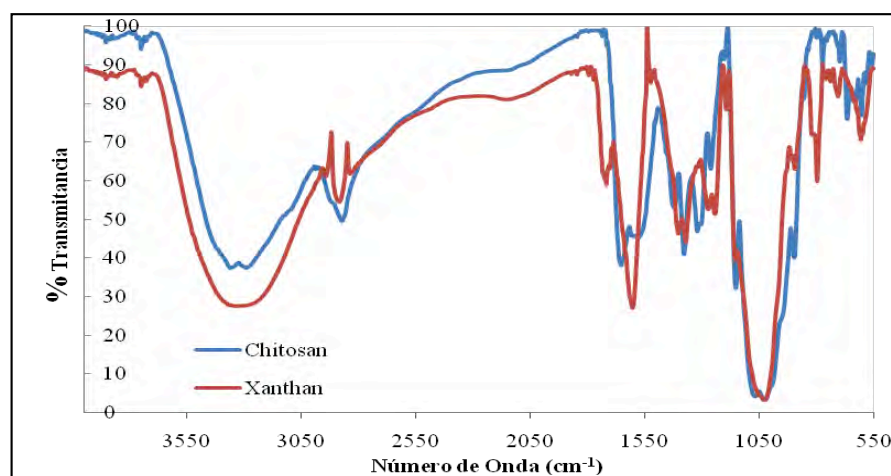


Figura 1. Espectros FTIR del Quitosano y la Xantana

En la figura 2, aparecen los espectros de los hidrogeles con la relación 75/25 de Q/X, a las tres relaciones de GA y HCl empleadas, en cada uno de ellos pueden observarse las bandas características tanto del quitosano, como de la xantana. A medida que se incrementa el porcentaje de GA se hacen más intensas algunas bandas, como las amina I y amina II, lo que da indicio de nuevas interacciones en el hidrogel, pudiendo atribuirse a enlaces C=N del grupo imino.

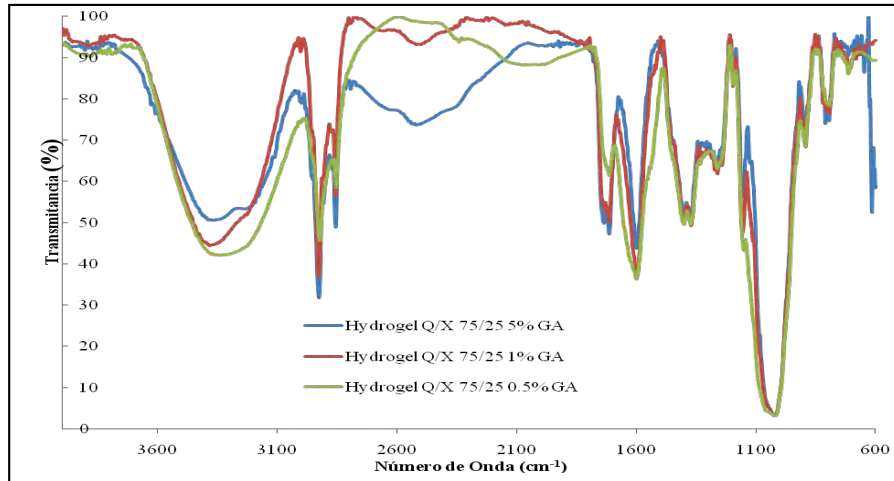


Figura 2. Espectros FTIR del hidrogel con la relación de polímeros 75/25 a diferentes concentraciones de agente entrecruzante y catalizador: 5%, 1% y 0.5%.

En las figuras 3 y 4 se muestran los espectros correspondientes a las relaciones Q/X correspondientes a 67/33 y 50/50. En ellos se observan cambios significativos principalmente en las zonas de absorción de los enlaces C-H aproximadamente a los 2853 cm⁻¹, así como en la señal presente a los 1747 cm⁻¹. Las bandas alrededor de los 1620 cm⁻¹, pueden ser atribuidas a la conjugación entre los grupos COO⁻ y NH₃⁺, durante la formación del gel [4].

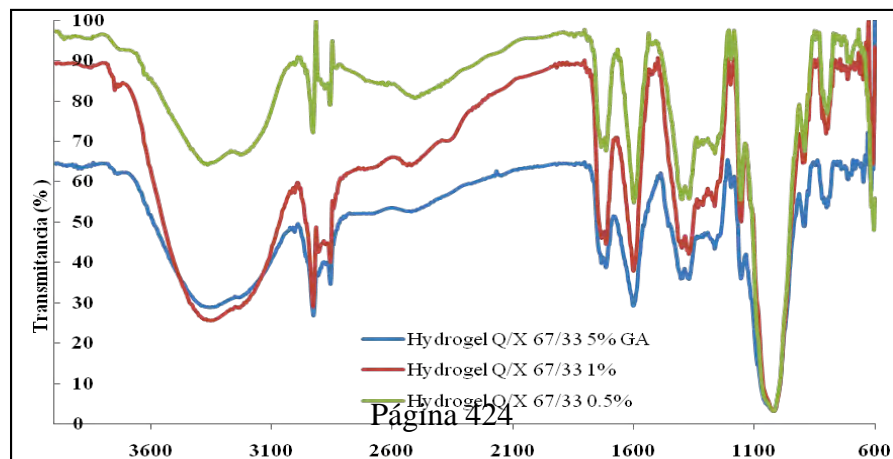


Figura 3. Espectros FTIR del hidrogel con la relación de polímeros 67/33 a diferentes concentraciones de agente entrecruzante y catalizador: 5%, 1% y 0.5%.

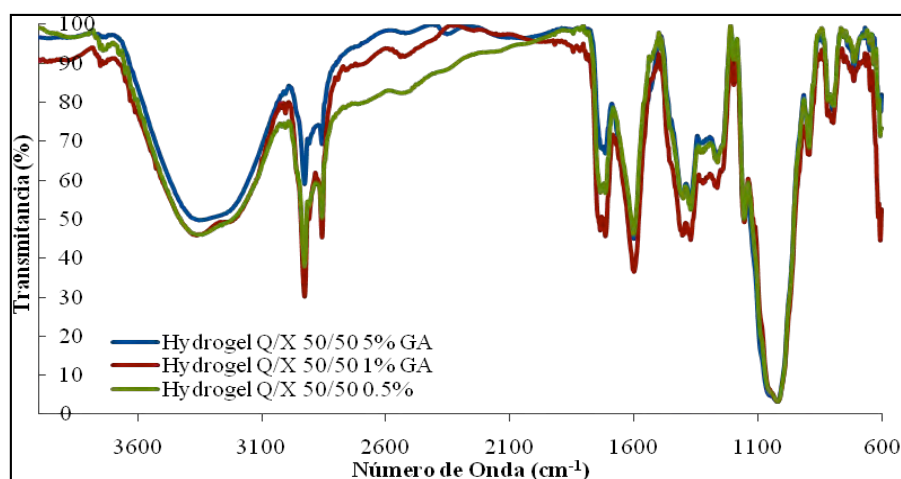


Figura 4. Espectros FTIR del hidrogel con la relación de polímeros 50/50 a diferentes concentraciones de agente entrecruzante y catalizador: 5%, 1% y 0.5%.

La figura 5 muestra la gráfica de los porcentajes obtenidos del contenido de agua en los hidrogeles, para cada relación quitosano/xantana a las tres concentraciones de entrecruzante y catalizador estudiadas. En ésta se observa como a medida que se incrementa la cantidad de GA la fracción de agua se incrementa y que la relación de polímeros que arrojó los porcentajes mayores fue la de 50/50. Esto debido al carácter hidrofílico de la xantana, presente en la estructura del gel.

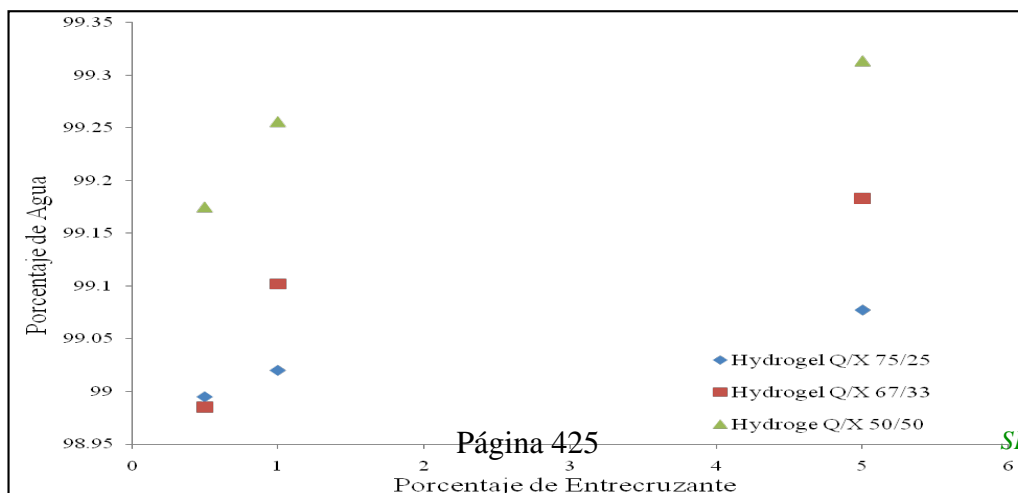


Figura 5. Valores de los porcentajes del contenido de agua en los hidrogeles

5. Conclusiones

Se obtuvieron hidrogeles a partir de los biopolímeros de quitosano y xantana. Los cambios más significativos en todas las relaciones, fueron los presentados en la región de absorción de los enlaces C-H alrededor de los 2800 y 2900 cm^{-1} , y en la zona de los 1600 - 1650 cm^{-1} , éstos últimos atribuidos las absorciones de los grupos imino producto de la reacción de entrecruzamiento del quitosano con el GA. Las determinaciones de la fracción de agua muestran valores por arriba del 99%, aumentando este con el incremento de agente entrecruzante, y con la cantidad de xantana en el hidrogel, debido posiblemente a los grupos hidroxilo libres de ésta última y que permiten una mayor absorción de agua.

6. Referencias.

- [1] Lee S. T., Mi F. L., Shen Y.J. y Shyu S.S.; “Equilibrium and kinetic studies of copper (ii) ion uptake by chitosan-tripolyphosphate chelating resin”, *Polymer*, Volumen 42, pp.1879-1892, (2001).
- [2] Jin Li y Bai R.; “Mechanisms of Lead Adsorption on Chitosan/PVA Hydrogel Beads”, *Langmuir*, Volumen 18, pp. 9765-9770, (2002).
- [3] Li N. y Bai R.; “Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms”, *Separation and Purification Technology*, Volumen 42, Número 3, pp. 237-247, Abril (2005).
- [4] Dumitriu S.; “Polysaccharides in medicinal applications”. *Marcel Dekker, Inc.* Nueva York, pp. 125-166 (1996).

SÍNTESIS DE PU A PARTIR DEL BHET DE LA DEPOLIMERIZACIÓN VÍA GLICÓLISIS DEL PET POSTCONSUMO

S. López-Ramírez¹, A. Estrada-Monje, J. R¹. Herrera-Reséndiz¹

¹CIATEC, AC. Omega 201 Fracc. Ind. Delta, León, Gto 37545.
sagralr@hotmail.com; astrada@ciatec.mx; jherrera@ciatec.mx

Nuestra sociedad moderna produce una materia prima muy valiosa: la basura. Los plásticos forman una importante parte de la basura (45% en volumen) y entre éstos, el PET (Polietilen Tereftalato). En el año 2005 se consumieron alrededor de 700 mil toneladas de PET en México, en los vertederos de toda la República Mexicana, si se suman las cantidades que se consumieron los años anteriores, se estima que, en forma de botellas, existen más 5 millones de toneladas de este plástico. Es el PET un plástico de ingeniería con numerosas aplicaciones, el manejo inadecuado de los residuos, potencialmente representa un peligro. Reciclar ayuda a solucionar, en parte, los problemas ocasionados por los millones de toneladas de desechos sólidos producidos en todo el mundo.

El reciclado es el reproceso de los materiales, para acondicionarlos con el propósito de integrarlos nuevamente a un ciclo productivo como materia prima. El reciclado físico y el reciclado químico son alternativas de aprovechar el reciclado del PET.

El reciclado químico (depolimerización), es una reacción química, y no necesita los pasos de purificación indispensables para el reciclaje físico, utiliza el desecho plástico como fuente de materia prima para producir desde el material original hasta otros materiales con características diferentes.

En este trabajo se presenta los resultados del estudio de la depolimerización del PET post-consumo mediante glicólisis empleando acetato de zinc como catalizador. El producto obtenido de la depolimerización es la sal Bis 2-Hidroxi Etil Tereftalato (BHET), la cual se hace reaccionar con un grupo isocianato para obtener el poliuretano.

Introducción

Los envases usados, particularmente los que han contenido bebidas, junto con empaques, embalajes y envolturas diversas, constituyen una proporción importante de los residuos sólidos urbanos en México. Se sabe que el PET es el material plástico que más se recicla en México, se usa extensivamente en la industria del empaque flexible y en la electrónica, ya que posee buenas propiedades mecánicas y sobre todo muy buena barrera a los gases. entre sus usos se encuentran: fibras textiles, cuerdas para neumáticos, líneas para cañas de pescar, botellas, frascos, películas, películas fotográficas, películas magnéticas para cintas de sonido y TV, películas para conservación de alimentos, películas de aislamiento eléctrico, fibras químicas de alta resistencia, usos industriales, películas radiográficas, cintas adhesivas, productos farmacéuticos o médicos. Dentro de los trabajos realizados en depolimerización del PET se encuentran la depolimerización hidrolítica realizado por el grupo de Shamar y col. [1] y Zope y col. [2]. Chavez y col. [3] empleando una depolimerización mediante glicólisis en atmósfera inerte, en presencia de un catalizador. Miguélez y col. [4] reportan que la depolimerización del PET es mediante la hidrólisis catalizada con hidróxido de potasio. Algunas aplicaciones del PET reciclado químicamente se encuentra: como combustible en hornos de cemento o aditivos de este [5], materia prima en la producción de poliéster insaturado [6], de poliuretano [7] y de resinas alquídicas [8], así como de obtener la resina original, PET. En este trabajo se realizará la depolimerización del PET mediante glicólisis, para obtener el BHET y posteriormente hacerlo reaccionar con MDI para la obtención de PU.

Sección Experimental

El etilen glicol, EG de la compañía Karal grado reactivo, se empleo tal como se recibió. El polietilen tereftalato, PET, obtenido mediante envases post-consumo, los cuales fueron lavados, secados y peletizados.

La Reacción fue llevada a cabo en un reactor de vidrio de 250mL, mediante agitación magnética, agregando por cada gramo de PET 8mL de EG, a 194°C (temperatura de ebullición del EG) en un lapso de 10h y 2h, con y sin catalizador respectivamente. Posteriormente se filtró, lavo y recrystalizo para separar el bis 2-hidroxiethyltereftalato, BHET y realizar su caracterización mediante IR, DSC y TGA. Posteriormente a temperatura ambiente se hace reaccionar con MDI para obtener un poliuretano, PU.

Resultados y Discusión

En la Figura 1, se presenta el mecanismo de reacción para la obtención del BHET mediante glicólisis empleando acetato de Zinc como catalizador. 10h de reacción se emplearon para obtener el BHET sin catalizador con un rendimiento aproximadamente del 50%, mientras que con catalizador se emplean 2h de reacción con un rendimiento del 82%, ambas reacciones (con y sin catalizador) alcanzan una pureza del 99%, resultado obtenido de resultados de GC (Figura 2).

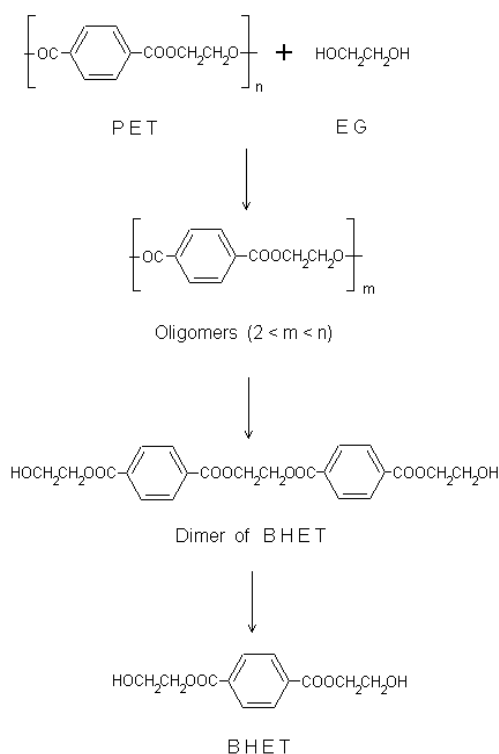


Figura 1. Mecanismo de reacción de la glicólisis del PET post-consumo.

Para obtener la purificación del BHET se recrystalizo con agua destilada tres veces, para eliminar el EG remanente de la reacción, así como el catalizador, oligomeros y PET que no reaccionó. La extracción fue vigorosamente agitada y posteriormente filtrada, el filtrado fue concentrado y almacenado durante 5h a 4°C. Lso cristales fueron filtrados y secados a vacío

a 60°C. La muestra final de reacción fue caracterizada por cromatografía de gases (Figura 2) y FT-IR (Figura 3).

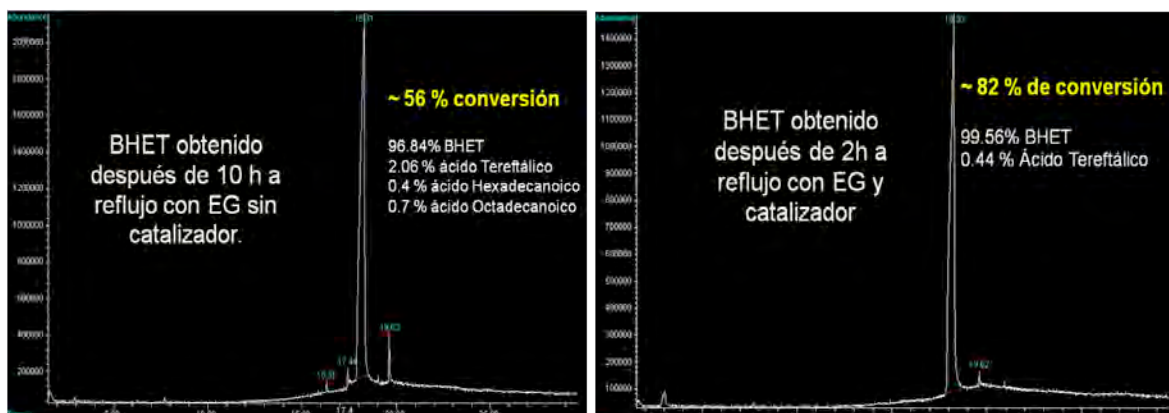


Figura 2. Comparación de la cromatografía de gases de la depolimerización del PET post-consumo mediante glicólisis con y sin catalizador.

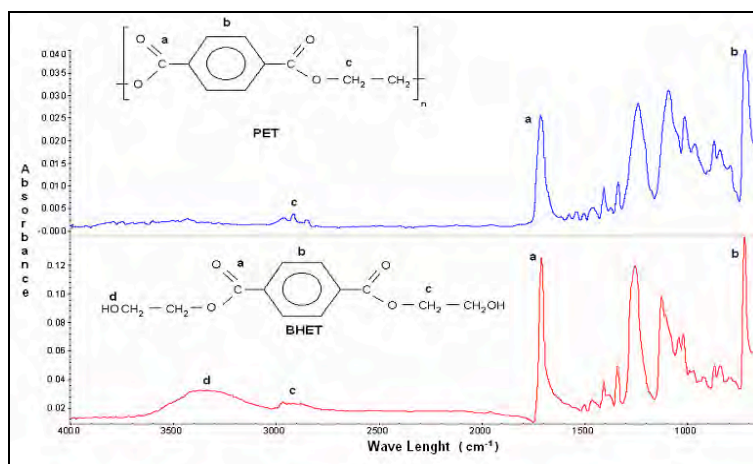


Figura 3. Espectro de IR del PET y del BHET.

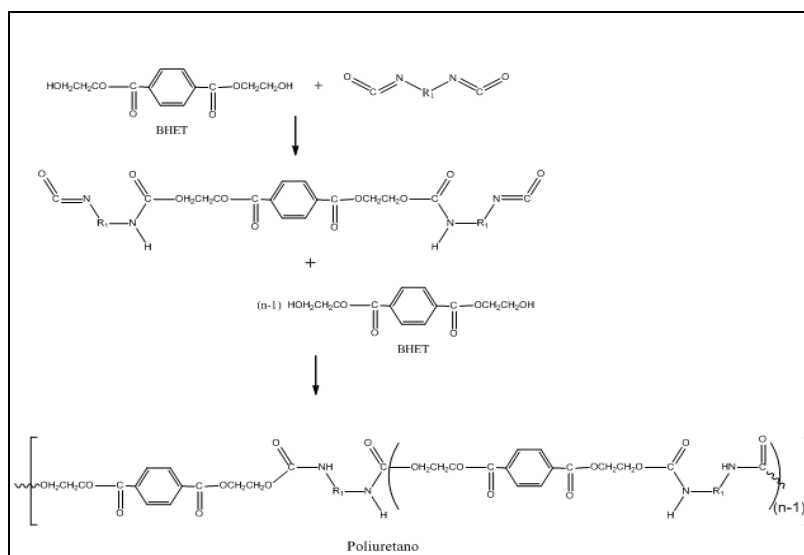


Figura 4. Mecanismo de reacción del PU a partir del BHET obtenido de la glicólisis del PET post-consumo.

En la Figura 3. Se compra el espectro de infrarrojo del PET antes de la reacción y después de la reacción. En este espectro se aprecia solo las diferencias de los grupos OH presentes en el BHET a 3470cm^{-1} de longitud de onda.

Posteriormente el BHET se hace reaccionar con el MDI para obtener el poliuretano tal como se muestra en el esquema de reacción de la Figura 4.

Conclusiones

Se puede obtener un PU a partir del reciclado químico del PET post-consumo, como una alternativa de nuevos productos a partir de desechos de basura. Con dicho PU se pretende formular una laca para calzado.

Agradecimientos

CONCYTEG por el apoyo económico para la realización del proyecto. Al CIATEC, AC. Por las instalaciones del desarrollo del proyecto.

Referencias

1. Shamar Wright, Martin Gayle, G. Junior Virgo, 4th Laccet Internacional Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology (LACCET, 2006) Breaking Frontier and Barriers in Engineering: Education, Research and Practice, 21- 26 June 2006, Mayagüez, Puerto Rico.
2. Zope, V. S., Mishra, S., Patil, V. S., Agrawal, K. K., Majan, J. P., y Firke, S. A. (2002) IE (i) Journal-Ch pp. 44-46.
3. Concreto Polimérico a Partir de Botellas Descartables. Jorge Chávez, Roberto Laos, Carla Rospigliosi, Javier Nakamatsu. (http://www.alipso.com/monografias3/concreto_polimerico_a_partir_de_botellas_descartables/).
4. Beatriz Edurne Miguélez Curtí, y Dr. Alberto Ruiz, I Congreso Estudiantil de Medio Ambiente y Desarrollo Sustentable, Universidad Iberoamericana, Cd. México, 15 de noviembre de 2002.
5. Dikeou, J and Hope B. Manual of Concrete Practice. Polymers in Concrete. ACI 548 R77, 1988.
6. Fernández, H. Resinas de Poliéster Insaturada, Informador Técnico del Sena, 55, 1995.
7. Marroquín, M. ¿Reciclaje o Incineración?, Revista de la Universidad de la Salle, 16, (21), 1995.
8. Campins, A. Tecnología Química de los Barnices y Pinturas, Editorial Reverté S. A., Barcelona, 1951.

ESTUDIO DE IMPLANTE DE POLÍMERO SEMICONDUCTOR EN LESIÓN DE MÉDULA ESPINAL EN RATA MEDIANTE ANALISIS DE IMAGENES

A. Morales¹, H. Salgado³, R. Mondragón¹, L. Alvarez¹, A. Díaz², J. Morales¹, G. Cruz⁴, G. Olayo⁴, C. Ríos², R. Olayo¹.

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa/Departamento de Ingeniería Eléctrica, San Rafael Atlixco 186, C.P.09340, Distrito Federal, México – axa_mx@yahoo.com

²Instituto Nacional de Neurología y Neurocirugía/Departamento de Neuroquímica, Distrito Federal, México

³Instituto Mexicano del Seguro Social/Unidad de Investigación Médica en Enfermedades Neurológicas, Hospital de especialidades Centro Médico Nacional Siglo XXI, Distrito Federal, México

⁴Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares/Departamento de Síntesis y Caracterización, Distrito Federal, México

Cuando existe una lesión de médula espinal (LME) la función de transmitir señales desde y hacia el cerebro a través de está se ve comprometida, generando así paraplejía o tetraplejía según el nivel de la lesión, este tipo de lesión afecta principalmente a la población económicamente activa. En la actualidad no se cuenta con una estrategia terapéutica efectiva para reestablecer la función neurológica normal. Durante varios años se ha propuesto el posible efecto benéfico de los implantes en el tejido nervioso después de una LME con el fin de promover una posible recuperación funcional. Diferentes polímeros derivados del pirrol sintetizados por plasma han sido recientemente implantados en ratas con lesión por sección completa de médula espinal (LPSCME), demostrando contribuir a la recuperación después de dicha lesión. La LPSCME puede ser estudiada usando técnicas radiológicas como: IRM, TAC o PET, estas técnicas ofrecen una forma no invasiva de poder estudiar la evolución de la lesión en animales. Los estudios obtenidos ofrecen ventajas sobre los procedimientos histológicos tradicionales, principalmente por que los sujetos de experimentación no tienen que ser sacrificados para estudiar los diferentes tejidos de interés a diversas etapas durante la evolución de la lesión. En este trabajo, se analizan y estudian imágenes, tomadas a los especímenes con LPSCME con implante, usando técnicas de procesamiento digital que permitan mejorar el contraste entre hueso, materia blanca, materia gris, polímero implantado y la formación de quistes debido al daño secundario de lesión; facilitando la ubicación del implante, el poder determinar el grado de disgregación del mismo (factor determinante en la recuperación funcional motora); así como reconstrucciones tridimensionales que aportan una mejor percepción del arreglo estructural del polímero, la ubicación del implante, la existencia de quistes, observar tejidos y la preservación de los mismos en la zona de lesión (como la discontinuidad de los cuerpos neuronales), el grado de destrucción de la citoarquitectura de la médula espinal y la extensión de la lesión.

Introducción

La médula espinal es responsable de transmitir señales desde y hacia el cerebro, cuando existe una LME esta función se ve comprometida y afecta principalmente a la población económicamente activa. En la actualidad no se cuenta con una estrategia terapéutica efectiva para reestablecer la función neurológica normal, esto se debe a la complejidad para regular los mecanismos de daño secundario, así como la baja capacidad de regeneración espontánea de las células neuronales [1]. Durante varios años se ha propuesto el posible efecto benéfico de los implantes en el tejido nervioso después de una LME con el fin de promover una posible recuperación funcional. Los implantes pueden estimular el crecimiento axonal, quizá por la adecuada combinación de diversos tipos celulares y la interacción con diversos factores de crecimiento. Se han desarrollado diferentes protocolos como cultivos celulares, implantes de células progenitoras neuronales de embriones, implantes de polímeros semiconductores, etc. Estos estudios han demostrado que los

implantes promueven una mayor recuperación funcional, sin embargo; los mecanismos que la favorecen son poco claros. Los polímeros semiconductores pueden ser sintetizados y dopados por métodos químicos, electroquímicos, enzimáticos o por plasma de radiofrecuencia (polimerización por plasma). Los polímeros conductores sintetizados por plasma e implantados en ratas adultas con lesión por sección completa de médula espinal favorecen en la protección del tejido nervioso adyacente a la lesión así como en la recuperación funcional de los animales de forma significativa, al compararlos con animales lesionados pero sin implante [2](Figura 1).

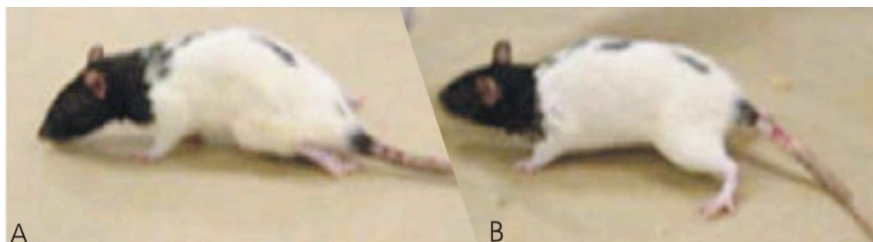


Figura 1 Roedores con lesión por sección completa de la médula espinal. A) El tren posterior es arrastrado por completo. B) Con implante de PPy/I, donde el tren posterior es soportado por las patas traseras.

El grado de daño inicial y los eventos patobiológicos subsecuentes a la lesión son principalmente evaluados usando métodos invasivos o terminales como histología o inmunohistoquímica para correlacionar con el comportamiento (generalmente función motora) en los modelos de LME [2]. Aunque estos métodos tradicionales son esenciales para establecer los caminos y los mecanismos implicados en los acontecimientos post-lesión, es necesario sacrificar a los animales en diferentes etapas. Otras aproximaciones, como tomografía axial computarizada e imagenología por resonancia magnética, ofrecen una manera de sondear la evolución de la lesión de una manera no invasiva, de modo que cada animal puede actuar como su control a través del tiempo *in vivo*.

Sección Experimental

La síntesis por plasma del polímero polipirrol-Iodo (PPy/I) se hizo en un reactor cilíndrico de vidrio pirex con un diámetro externo de 90mm y 200mm de longitud con un volumen aproximado de 1500cm^3 acoplado a un sistema de vacío, una bomba mecánica, a un generador de funciones senoidales a una frecuencia de 13.56MHz y a un amplificador de voltaje. Los productos de la reacción que no se depositaron como película fueron colectados por un condensador enfriado con nitrógeno líquido. Las descargas de resplandor fueron realizadas por un generador de funciones de RF Wavetek 164 a 13.56MHz y un amplificador de voltaje ENI A150. El mecanismo usado es de tipo resistivo a una potencia promedio de 18W, una temperatura aproximadamente constante de 365 K, a una presión promedio de 1.5×10^{-2} Torr, un potencial entre electrodos de 700V y un tiempo total de síntesis de 300 min. Las descargas de resplandor se llevaron a cabo sin gas portador, sólo con la atmósfera residual del reactor. El pirrol, el yodo y los solventes se usaron sin ninguna purificación adicional.

Una vez obtenida la película de PPy/I se separaron muestras del material para su caracterización y el resto se molió en un mortero de ágata hasta volverla un polvo fino de color café. Entonces el polvo se depositó en un dado para hacer pastillas de KBr de acero

inoxidable. El dado se puso en una prensa mecánica a una presión de 9 Tn. por 10 min. Durante estos 10 min. la presión se ajusto siempre a 9 Tn.

Se emplearon ratas de la cepa Long Evans, hembras adultas entre 12–14 semanas de edad con peso corporal de entre 230-250g, a las cuales se les práctico una sección completa de la médula espinal a nivel de la 9a vértebra torácica (T9), se les implantó una pastilla de polímero PPy/I y se dieron los cuidados post operatorios pertinentes[2].

Con el fin de estudiar la evolución de los animales y estudiar la integración del material en el tejido de la médula espinal se tomaron estudios de imágenes por resonancia magnética.

Se realizo un estudio de IRM con un sistema Bruker de 7T, empleando secuencias estándar de gradientes de eco con los siguientes parámetros de adquisición: TE/TR=5/195ms, ángulo=10°, tamaño de matriz=256x256, Los estudios fueron obtenidos con formato DICOM, Figura 2.

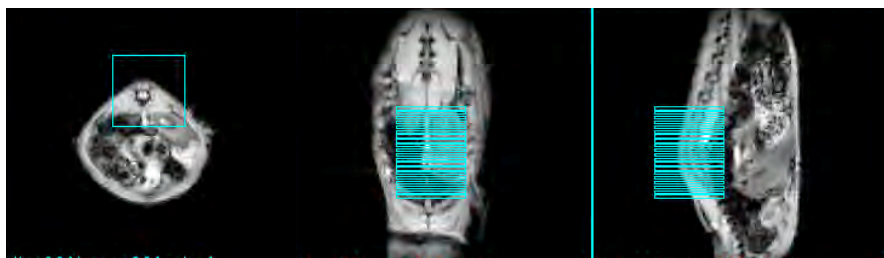


Figura 2 Imágenes de resonancia magnética corte axial, coronal y sagital respectivamente, mostrando la ubicación de los cortes obtenidos.

Con el programa OSIRIX™ se aplicaron métodos de procesamientos digital de imágenes (PDI) como umbralización y expansión del contraste [3]. Así como el uso de reconstrucciones 3D.

Resultados y Discusión

Espectroscopia de infrarrojo, FT-IR

Como se puede apreciar en la Figura 3 el espectro esta formado de dos bandas amplias y complejas de absorción características de los polímeros sintetizados por plasma. La primer banda se encuentra entre 2400 y 3600cm^{-1} , en ella se puede apreciar dos picos que sobresalen. El primero pico centrado en 3349cm^{-1} corresponde a la vibración de las aminas primarias y secundarias ($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$) provenientes del anillo de pirrol. El segundo pico centrado en 2932cm^{-1} corresponde a la vibración asimétrica de los carbonos alifáticos CH_3 y CH_2 , indican la existencia de grupos alquilo que se pueden originar por el rompimiento de algunos anillos de pirrol durante la descarga de plasma. La segunda banda compleja de absorción se encuentra en la región de 500 a 1800cm^{-1} . En esta banda sobresalen 4 picos. El primero esta centrado en 1642cm^{-1} y corresponde a las aminas primarias, secundarias y terciarias provenientes de la estructura del pirrol, esta vibración junto con 3349cm^{-1} . En 1452cm^{-1} se encuentra la vibración que corresponde a los grupos metilo (C-H). El pico centrado en 1377cm^{-1} corresponde a la vibración de los grupos metilos ($-\text{CH}_3$). El cuarto

pico centrado en 747cm^{-1} se encuentra la vibración que corresponde a los enlaces del tipo C-C. Finalmente se tiene una absorción intensa en la posición de 2200cm^{-1} que corresponde a la vibración del grupo nitrilo ($\text{C}\equiv\text{N}$) este pico indica el rompimiento de los anillos de pirrol, es una indicación de que el PPy/I es un material ramificado y entrecruzado.

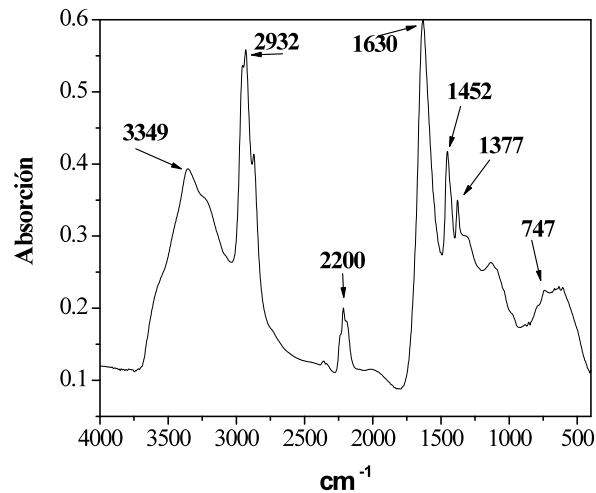


Figura 3 Espectro de infrarrojo de PPy/I

Propiedades eléctricas

El material PPy/I presenta una resistencia de $1.3\text{ M}\Omega$ a una humedad relativa de 25%, una resistividad de $45.94\text{ M}\Omega\text{cm}$, y una conductividad de 21 nS/cm .

Análisis de imágenes de IRM

En las imágenes IRM como las entrega el escáner el contraste no es favorable para el análisis de estas como se muestra en la Figura 4 con dos imágenes una a 9mm del epicentro de lesión (a1) y otra justo en el epicentro de la lesión (b1).

En IMR después de un proceso de expansión de contraste en una zona distante a la lesión (9mm) se aprecia claramente en la forma de “H” definidas por las astas ventrales y dorsales de la materia gris (Figura 4, a2), así mismo podemos ver el canal ependimal (pequeño círculo gris) en el centro de la “H” y sobre de esta, una circunferencia negra, el cual se asocia a un quiste, resultado de los mecanismos de daño secundarios de la lesión, con cierto fluido dentro de él (color azul); en el epicentro de la lesión (Figura 4, b2) observamos la destrucción de la citoarquitectura normal de la médula espinal, la conservación de materia gris y materia blanca es visible, la presencia del material es perceptible (espacios en negro dentro de la médula espinal) así como la posible existencia de quistes.

Al umbralizar por contraste y realizar aplicación de color falso en las imágenes previas se observa: a 9mm del epicentro de lesión (Figura 4, a3) es más clara la definición de la “H” (en tonos claros), se puede observar también dentro del canal ependimal un fluido (magenta) atribuido al líquido cefalorraquídeo que se transporta a través de él; en el epicentro de lesión (Figura 4, b3) se observa con mayor claridad la supervivencia de materia gris y materia blanca, la interacción de los bordes del implante con el fluido existente dentro del epicentro de lesión y la proliferación de tejido aun dentro del implante debido a la disociación de éste.

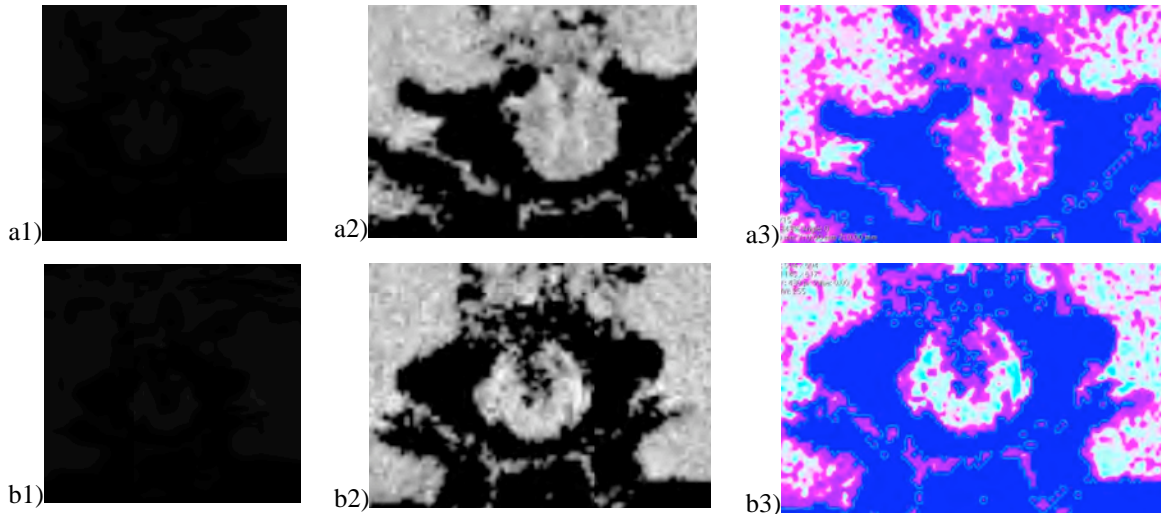


Figura 4 Muestra IMR con y sin procesamiento a) en el epicentro de la lesión y b) a 9mm de la zona de lesión.

Con la secuencia de IRM obtenidas se procesaron reconstrucciones 3D que permiten una mejor ubicación espacial de tejido nervioso, polímero implantado, crecimiento de tejido a través del implante y proliferación de quistes. En la Figura 5 se muestra la reconstrucción 3D donde a1 es la vista periférica y a2 es una vista enfocada en la médula espinal.

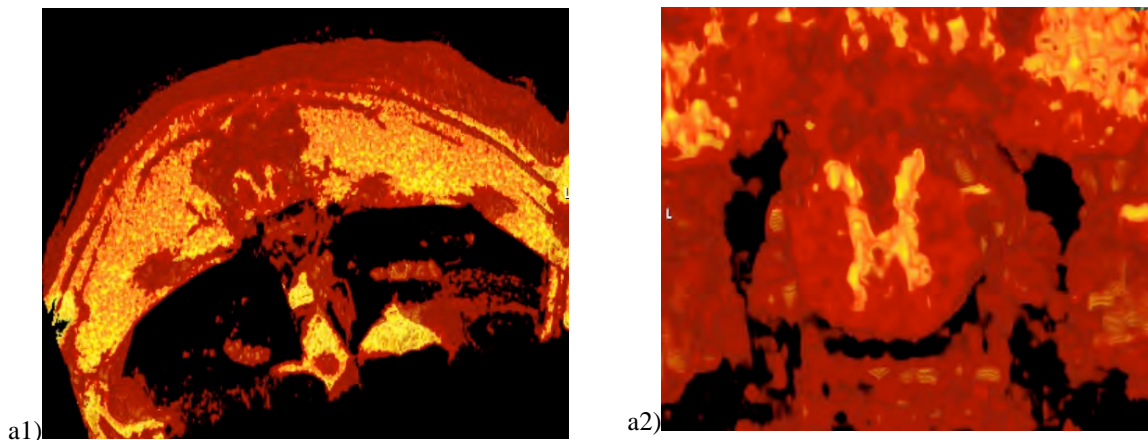


Figura 5 Reconstrucciones 3D de IRM a1) vista periférica a2) vista centra de en médula espinal

Con la reconstrucción 3D se puede segmentar la imagen y visualizar diferentes puntos de interés como la zona de lesión, así es posible tener vistas sagitales (Figura 6: a1, a2), axiales (Figura 6: b1,b2) o coronales (Figura 6: c1, c2) donde se aprecia la ubicación espacial del implante (negro), materia gris (amarillo), materia blanca (rojo), proliferación de quistes (negro) y el crecimiento de tejido a través del implante (negro) (Figura6, c2).

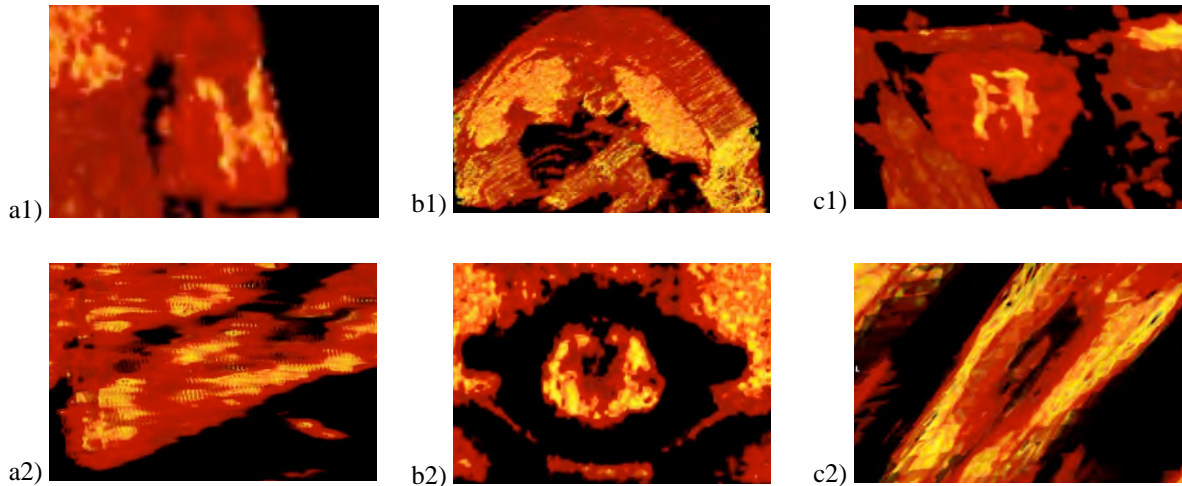


Figura 6 Reconstrucciones 3D periféricas y de la zona de lesión a) vista sagital, b) vista axial y c) vista coronal.

Conclusiones

Con imagenología por resonancia magnética podemos estudiar características espaciales del orden de 1×10^{-4} milímetros, como la disociación del implante, la existencia de quistes alrededor de la zona de lesión y la proliferación de tejido a través del implante, lo cual afecta directamente en la recuperación del espécimen.

Además de que el contraste señal a ruido mejora la visualización de la lesión a niveles cercanos a los histológicos.

Con la ayuda de algunas técnicas de procesamiento digital de imágenes es posible mejorar la visualización de la lesión y el implante polimérico en la médula espinal.

Las reconstrucciones 3D nos aportan una perspectiva espacial que nos permite distinguir con mayor facilidad los rasgos de interés en la zona de lesión.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT-México) por el financiamiento parcial a este proyecto SEP-2004-C01-46467.

Referencias

1. A. Díaz, G. Guisar, C. Ríos. Rev. Med IMSS. 2002, 40 (5): 437-455.
2. R. Olayo, et al., J Mater Sci: Mater Med. 2007, 10.1007/s10856-007-3080-z.
3. Gonzalez, Rafael C. and Woods, Richard E, Digital image processing, Addison, 2003.

INFLUENCIA DEL CAMPO MAGNÉTICO SOBRE LA REGENERACIÓN AXONAL DESPUÉS DEL IMPLANTE DE UN POLÍMERO SEMICONDUCTOR EN UN MODELO DE LESIÓN COMPLETA DE MÉDULA ESPINAL.

A.L. Alvarez¹, J. Morales¹, R. Olayo¹, G. Cruz², G. Olayo², R. Mondragón¹, A. Morales¹, A. Escalona¹, C. Ríos³, A. Díaz-Ruiz³, H. Salgado-Ceballos⁴

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa/Departamento de Ingeniería Eléctrica, San Rafael Atlixco 186, C.P.09340, Distrito Federal, México – lau_alvarezmejia@yahoo.com.mx

²Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares/Departamento de Síntesis y Caracterización, Distrito Federal, México

³Instituto Nacional de Neurología y Neurocirugía/Departamento de Neuroquímica, Distrito Federal, México

⁴Instituto Mexicano del Seguro Social/Unidad de Investigación Médica en Enfermedades Neurológicas, Hospital de especialidades Centro Médico Nacional Siglo XXI, Distrito Federal, México

Resumen

Cuando una persona sufre una lesión de médula espinal (ME) el cuerpo reacciona desatando una serie de mecanismo de protección que en realidad ocasionan más daño a la médula espinal. Hasta hoy día no hay una estrategia terapéutica que permita restablecer completamente la función de la ME. En un estudio previo se (CMBF) sobre la regeneración axonal; ya que los campos magnéticos han mostrado promover la regeneración celular. Se trabajo con cuatro grupos de ratas con LPSCME, tres con implante que fueron implantadas con Polipirrol (PPy), Polipirrol/Iodo (PPy/I) o Polipirrol/Polietilenglicol (PPy/PEG) y uno sin implante. Todas ellas recibieron estimulación por campo magnético y por cada grupo hubo uno de control que no fue expuesto al campo. Las ratas demostró que los implantes de polímeros semiconductores sintetizados por plasma promueven la protección del tejido nervioso (PTN) y la recuperación funcional (RF) en un modelo de lesión por sección completa de la médula espinal (LPSCME) en rata. El objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto de campos magnéticos de baja frecuencia fueron evaluadas usando la escala locomotora BBB una vez por semana durante dos meses. Al final del experimento se realizaron estudios morfológicos y morfométricos. Los resultados indican que los CMBF en combinación con implantes de PPy y PPy/PEG no presentan diferencias sobre la RF y la PTN en comparación a los animales que no recibieron estimulación magnética. Sin embargo los implantes de PPy/I más estimulación magnética tienen un efecto negativo sobre la RF y la PTN.

Introducción

En la actualidad no existe una estrategia terapéutica efectiva para reestablecer la función neurológica después de una lesión traumática de la ME, debido a la complejidad para regular una serie de eventos fisiopatológicos autodestructivos (mecanismos secundarios de lesión) que se presentan inmediatamente después de una lesión de la ME¹ y a la baja capacidad de regeneración espontánea²⁻³ del sistema nervioso central.

Durante varios años se ha intentado establecer el posible efecto benéfico de los implantes en el tejido nervioso después de una lesión medular³⁻⁴. La ingeniería de tejidos es una rama de la medicina altamente interdisciplinaria que se ha visto enriquecida por la ciencia de los materiales, entre ellos los materiales poliméricos han tenido un importante papel. Los polímeros conductores y semiconductores son parte explícita de este avance⁵. Una parte de los materiales poliméricos participantes son aquellos que se obtienen en base a la polimerización por plasma, donde destacan los tratamientos superficiales para mejorar la biocompatibilidad o para dar lugar a nuevos materiales y superficies modificadas que permiten cumplir con objetivos específicos en los biosistemas⁶⁻⁸.

En esta área, un estudio previo mostró que los implantes de PPy/I y PPy/PEG sintetizados por plasma después de una LPSCME, promueven la PTN y la RF en las ratas implantadas⁹. Con el objetivo de incrementar estos resultados benéficos se decidió combinar dicha estrategia terapéutica con alguna otra que mejorara su efecto, para lo cual se optó por la estimulación con CMBF ya que se ha comprobado que esta promueve regeneración celular produciendo crecimiento neuronal en cultivos de células cromafines¹⁰⁻¹³ y la recuperación del tejido nervioso al aplicar CMBF (60Hz, 0.5mT) después de una lesión por transección del nervio ciático donde se observa mayor regeneración nerviosa que en el grupo control¹⁴. Además, al aplicar CMBF (10Hz, 2T) repetitivos transcraniales después de una lesión por compresión de médula espinal a nivel torácico T10-T11 se ha logrado obtener una recuperación motora significativamente mayor que en el grupo que no fue estimulado¹⁵.

En base a lo anterior, el diseño experimental del presente estudio incluyó ratas con LPSCME que fueron o no implantadas con polímeros derivados del pirrol sintetizados por plasma: PPy, PPy/I o PPy/PEG y que recibieron o no estimulación con CMBF (0.7mT, 60Hz). Para evaluar la recuperación locomotora (marcha) en las extremidades posteriores se utilizó la escala BBB (Basso, Beattie y Bresnahan) aplicándose una vez por semana durante 2 meses. Al término de este periodo se realizaron los estudios morfológicos y morfométricos, para evaluar la cantidad de tejido preservado y la integración del implante a la médula espinal.

Sección Experimental

A. Síntesis de los polímeros y fabricación del implante

Usando la técnica de polimerización por plasma se depositaron en sustratos de vidrio 3 películas delgadas de diferentes polímeros: PPy, PPy/I y PPy/PEG. La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular de vidrio de 9cm de diámetro externo y 20cm de longitud. La distancia entre los electrodos fue de 15cm. Los parámetros de reacción fueron: una radiofrecuencia de 13.5MHz, potencia promedio de 18W, temperatura constante de 365K, a una presión promedio de 1.5×10^{-2} Torr con un potencial de 700V entre los electrodos. El tiempo total de síntesis para cada una de las 3 películas depositadas fue de 300min. Las películas se despegaron del sustrato usando acetona grado reactivo. Posteriormente cada película se molió en un mortero de ágata y se compactó en una prensa mecánica a una presión de 9 toneladas durante 10min para formar una pastilla similar a las que se usan para espectroscopia de FTIR (transformada de Fourier infrarrojo). Todo el proceso de compactación se realizó a temperatura ambiente.

El implante que se colocó en la médula espinal de las ratas fue una parte de la pastilla que midió 2.5mm de diámetro con un peso de 1µg.

B. Grupos experimentales

Se utilizaron 80 ratas de la cepa Long Evans hembras, adultas (8-9 semanas de edad), con peso corporal de entre 200 a 250g, sanas y sin ningún procedimiento experimental previo.

Todas las ratas fueron sometidas a una LPSCME a nivel torácico 9 y se dividieron en 2 grupos con 4 subgrupos cada uno. El Grupo I (N=12 cada subgrupo) el cual no fue sometido a estimulación magnética y el Grupo II (N=8 cada subgrupo) el cual fue estimulado con CMBF.

GRUPO I		GRUPO II	
Control	LPSCME	Control-CMBF	LPSCME / CMBF
PPy	LPSCME / PPy	PPy-CMBF	LPSCME / PPy / CMBF
PPy/I	LPSCME / PPy/I	PPy/I-CMBF	LPSCME / PPy/I / CMBF
PPy/PEG	LPSCME / PPy/PEG	PPy/PEG-CMBF	LPSCME / PPy/PEG / CMBF

C. Cirugía y cuidados post-quirúrgicos

Los animales fueron anestesiados por vía intramuscular con una mezcla de 77.5mg de ketamina y 12.5mg de hidrocloreuro de xilacina por Kg de peso corporal para ser sometidos a una cirugía en la que se les practicó una incisión sagital en la piel seguida de una disección de los músculos paravertebrales, extirpación de 2 apófisis espinosas (T9-T10) y laminectomía en T9. Posteriormente se realizó una incisión longitudinal en las meninges de aproximadamente 5mm y un corte transversal completo de la médula espinal. Bajo visión microscópica y con el uso de un gancho microquirúrgico se corroboró que ninguna vía nerviosa quedara conectada. Inmediatamente después de la lesión se introdujo el implante (un trozo de la pastilla que midió 2.5mm de diámetro con un peso de 1µg) en forma transversal en los grupos seleccionados. Las meninges, músculos y piel se suturaron por planos. Después de la cirugía todos los animales recibieron penicilina benzatínica vía intramuscular (1 200,000 UI) y acetaminofén como analgésico (5ml/l de agua durante 3 días). Los animales fueron alimentados con una dieta comercial y agua a libre demanda.

D. Campos magnéticos de baja frecuencia

La estimulación con CMBF se generó dentro de una cámara de exposición con un par de bobinas Helmholtz con un diámetro interno de 7cm compuestas por alambre de cobre del número 18 (350 espiras). Los anillos se conectaron en paralelo para minimizar la impedancia total del alambre. La conexión de las bobinas se realizó en un transformador ajustable a 120V (Staco Energy Products, Dayton, OH, USA). Se acopló un osciloscopio (Tektronix, SI03N, USA) al sistema para monitorear la onda sinusoidal de 60Hz. La densidad del flujo magnético sinusoidal fue de 7 Gauss (0.7mTesla) con una corriente de 60mA.

Los animales seleccionados se estimularon 2 horas diarias durante un mes en la cámara de exposición que mantuvo a la rata con limitación del movimiento a fin de concentrar el campo magnético en la zona torácica donde se realizó la LPSCME con y sin implante de polímero. Los experimentos se realizaron en una habitación a temperatura ambiente (25 ±2 °C). La temperatura dentro de la cámara de exposición fue de 25.4 ± 0.4°C y la intensidad de la iluminación calculada de 350lux.

E. Evaluación funcional

Todos los animales fueron evaluados al día siguiente de la lesión para corroborar la ausencia de movimiento y posteriormente un vez por semana durante 2 meses utilizando la escala BBB, la cual evalúa la función locomotora (marcha) en base a las articulaciones de la cadera, la rodilla y el tobillo. Consta de 22 grados donde 0 representa la ausencia de movimiento y el 21 una marcha normal. La evaluación se realizó por 2 personas que desconocían las condiciones experimentales de los animales (evaluación en ciego).

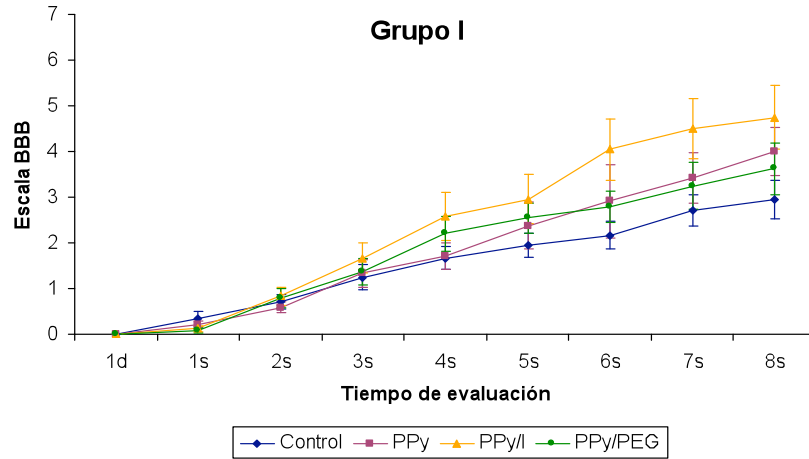


Figura 1. Recuperación motora en la escala BBB del Grupo I. Los resultados son expresados como medias \pm ee de 12 animales por subgrupo. ANOVA de medidas repetidas seguida de la prueba de Dunnett. * Diferencias significativas de los subgrupos tratados con implantes poliméricos con respecto al subgrupo Control ($p < 0.05$).

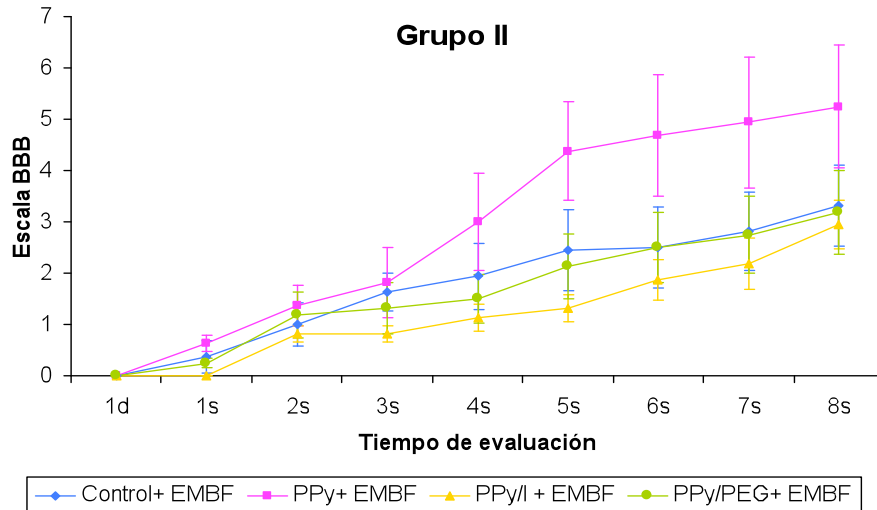


Figura 2. Recuperación motora en la escala BBB del Grupo II. Los resultados son expresados como medias \pm ee de 8 animales por subgrupo. ANOVA de medidas repetidas seguida de la prueba de Dunnett. * Diferencias significativas de los subgrupos tratados con distintos implantes poliméricos más estimulación magnética con respecto al subgrupo Control-CMBF ($p < 0.05$).

F. Sacrificio, Análisis morfológico y morfométrico

Al término del estudio a los 2 meses post-lesión los animales se sacrificaron vía intracardiaca con una bomba peristáltica a una razón de flujo de 30ml/min y se fijaron los tejidos con paraformaldehído. Se extrajo un trozo de la ME de 1cm hacia la zona cefálica y un 1cm hacia la zona caudal tomando como referencia el sitio de lesión. La SE ME incluyó en parafina y se realizaron cortes longitudinales seriados de cada una de las muestras y se tiñeron por las técnicas de hematoxilina y eosina (5 μ m) y Klüver Barrera (10 μ m). De cada una de las muestras se evaluó un solo corte tomando como encuentra el canal endimeario y se hicieron las mediciones de tejido preservado, quistes y polímero.

Resultados y Discusión

A. Evaluación Funcional

Al término del estudio se hizo un análisis estadístico del total de las evaluaciones realizadas con la escala BBB en ambas extremidades posteriores de cada uno de los animales incluidos en el Grupo I (Figura 1) como en el Grupo II (Figura 2) para determinar su RF.

Al analizar el Grupo I, se puede observar que los subgrupos que recibieron implantes de PPy y PPy/I presentaron diferencias estadísticas significativas ($p < 0.05$) al compararlos con el subgrupo Control, lo cual representa la diferencia en la capacidad para mover ya sea 2 ó 3 articulaciones de las patas traseras (tobillo, rodilla, cadera) (Figura 1).

En el Grupo II (Figura 2) no se observaron diferencias estadísticas significativas en ninguno de los tratamientos: PPy-CMBF, PPy/I-CMBF y PPy/PEG-CMBF al compararlos con el subgrupo Control-CMBF. Sin embargo; aunque no se pudo demostrar diferencia estadística significativa al comparar los tratamientos Control-CMBF y PPy/I-CMBF, las evaluaciones del último tienden a ser menores que las del subgrupo Control-CMBF. No obstante lo anterior, al comparar los tratamientos PPy/I y PPy/I-CMBF (Figura 3) se mostrarán diferencias estadísticas significativas las cuales indican que los implantes de PPy/I con estimulación magnética tienen un efecto negativo sobre la RF. Es probable que el efecto negativo esté dado porque al ser muy baja la energía de los campos magnéticos, la absorción de la onda electromagnética no tuvo suficiente poder energético para ionizar a las moléculas, pero sí para transformarse en energía rotatoria, lo cual produjo aumento de la temperatura corporal, misma que se distribuyó irregularmente¹⁶, y debido a que el iodo como dopante del PPy aumenta la conductividad del material al interactuar con el agua, el PPy/I al estar en contacto con el líquido cefalorraquídeo después de ser implantado en la médula espinal, este incrementó su conductividad y por ende la temperatura al interior de las células lo cual provocó muerte celular, pérdida del tejido nervioso y disminución en la recuperación funcional. Otra posible explicación sugiere que al estimular con CMBF se incrementaron las cantidades de calcio (Ca^{++}) al interior de las células nerviosas se incrementaron masivamente tanto por los mecanismos de daño secundario como por la estimulación magnética combinada con las propiedades físicas del PPy/I, lo cual pudo incrementar el efecto citotóxico en las células neuronales que finalmente las llevo a la muerte.

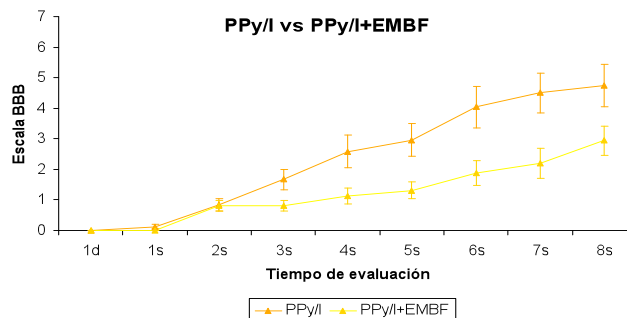


Figura 3. Comparación de la recuperación motora en la escala BBB del subgrupo PPy/I y el subgrupo PPy/+CMBF. Los resultados son expresados como medias \pm ee de 12 animales para el subgrupo PPy/I y 8 animales para el subgrupo PPy/I+CMBF. Modelo lineal general seguida de la prueba inter-sujetos y Prueba T seguida de la prueba de muestras independientes ($p=0.022$). *Diferencias estadísticas significativas del subgrupo PPy/I con respecto al subgrupo PPy/I+CMBF.

B. Análisis morfológico y morfométrico

Los resultados histológicos (Figura 4) y morfométricos (Tabla 1) indican que todos los animales que recibieron tratamientos con implante polimérico con o sin estimulación con CMBF presentaron menor destrucción del tejido nervioso en comparación a los animales Control con o sin estimulación magnética, lo cual indica que los implantes tienen un efecto neuroprotector. Además se puede observar que el material se integra bien al tejido medular, que incluso se presenta crecimiento celular entre los fragmentos del polímero.

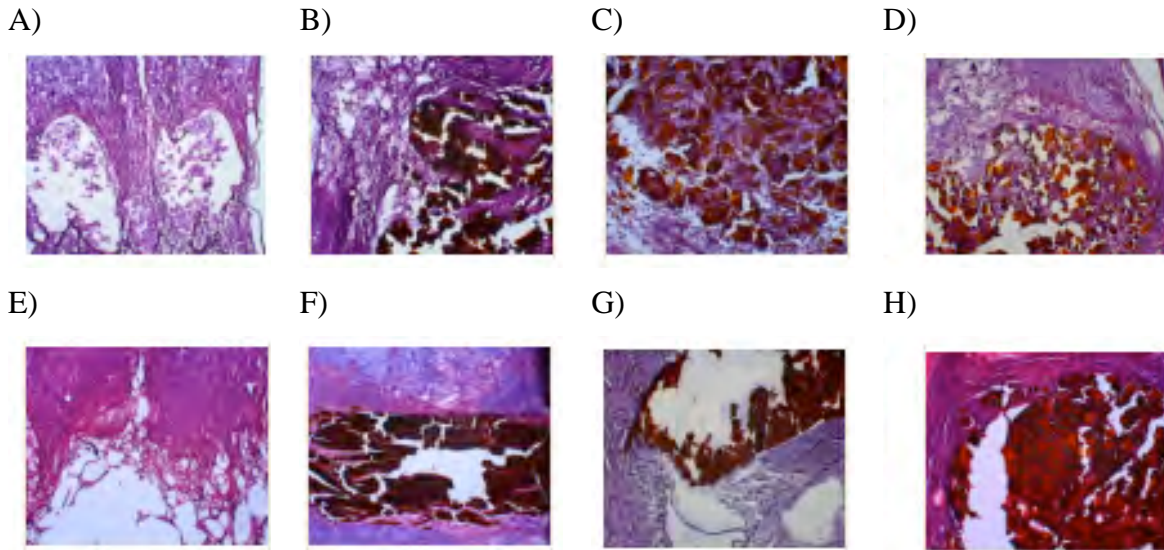


Figura 4. Fotografías a amplificación de 10X de cortes longitudinales de la ME en el epicentro de la lesión teñidos con hematoxilina y eosina. A) Control, B) PPy, C) PPy/I, D) PPy/PEG, E) Control-CMBF, F) PPy-CMBF, G) PPy/I-CMBF, H) PPy/PEG-CMBF.

Tabla 1. Análisis morfométrico del sitio de lesión por sección completa de la médula espinal e implante de diferentes polímeros. Los resultados se muestran en porcentajes. El 100% esta conformado por el tamaño total de la médula en imágenes de microscopía óptica a 2.5X

Subgrupo	Quiste	Fibrosis	Implante	Tejido preservado
Control	23	15	-----	62
PPy	7	13	15	65
PPy/I	3	8	15	74
PPy/PEG	7	8	19	66
Control-CMBF	57	8	-----	35
PPy-CMBF	2	19	9	70
PPy/I-CMBF	15	12	11	62
PPy/PEG-CMBF	6	8	22	64

Conclusiones

Los implantes de PPy, PPy/I y PPy/PEG sintetizados por plasma se integran bien al tejido medular y promueven la RF y la PTN.

La estimulación con CMBF favorece la preservación del tejido medular con y sin implante, y reduce la proliferación de células del sistema inmunológico.

El tratamiento con CMBF combinado con implantes de PPy/I disminuyen la RF, lo cual puede explicarse por la composición estructural físico-química del polímero.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT-México) por el apoyo parcial al presente trabajo: proyecto SEP-2004-C0147467 y A. L. Alvarez por la beca para estudios de posgrado No. 199021.

Referencias

1. F. M. Bareyre; M. E. Schwab. *Trends Neurosci.* 2003, 26, 555.
2. C. Profyris; S. S. Cheema; D. Zang; M. F. Azari; K. Boyle; S. Petratos. *Neurobiology. Disease.* 2004, 15, 415.
3. C. E. Hulsebosch. *Adv. Physiol Educ.* 2002, 26, 238.
4. S. Rochkind; A. Shahar; D. Fliss; D. El-Ani; L. Astachow; T. Hayon; M. Alon; R. Zamostiano; O. Ayalon; I. E. Biton; Y. Cohen; R. Halperin; D. Schneider; A. Oron; Z. Nevo. *Eur. Spine J.* 2006, 15, 234.
5. N. K. Guimard; N. Gomez; C. E. Schmidt. *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 876.
6. K. S. Siow; L. Britcher; S. Kumar; H. J. Griesser. *Plasma Process. Polym.* 2006, 3, 392.
7. R. Förch R; A. N. Chifen; A. Bousquet; H. L. Khor; M. Jungblut; L. Chu; Z. Zhang; I. Osey-Mensah; E. K. Sinner; W. Knoll. *Chemical Vapor Deposition.* 2007, 13, 280.
8. K. S. Chen; S. C. Chen; W. C. Lien; J. C. Tsai; Y. A. Ku; H. R. Lin; F. H. Lin; T. H. Wu; C. C. Chen; T. M. Chen; S. H. Chiou. *Journal of the vacuum Society of Japan.* 2007, 50, 609.
9. R. Olayo; C. Rios; H. Salgado-Ceballos; G. J. Cruz; J. Morales; M. G. Olayo; M. Alcaraz-Zubeldia; A. L. Alvarez; R. Mondragon; A. Morales; A. Diaz-Ruiz. *J Mater Sci Mater Med.* 2008, 19, 817.
10. R. Drucker; L. Verdugo; M. Mendez; J. Carrillo; C. Morgado; A. Hernandez; G. Corkidi. *Mol Cell Neurosci.* 1994, 5, 485.
11. L. Zhang; L. Zhou; A. Vega-Gonzalez; D. Mendoza; R. Drucker-Colin. *Comp Biochem Physiol.* 1997, 3, 295.
12. A. Feria A; S. Castillo; L. Verdugo; E. Castellanos; S. Orozco-Suarez; C. Sanchez; R. Drucker-Colin. *J. Neurosci Res.* 1998, 53, 569.
13. L. Verdugo; M. Palomero; R. Drucker. *Bioelectroch Bioener.* 1998, 46, 297.
14. M. Bervar. *Bioelectromagnetics.* 2005, 26, 351.
15. A. Poirrier; Y. Nyssen; F. Scholtes; S. Multon; C. Rinquin; G. Weber; D. Bouhy; G. Brook; R. Franzen; J. Schoenen. *J. Neurosci Res.* 2004, 75, 253.
16. J. L. Bardasano; J. I. Ellorrieta. *Serie McGraw-Hill de divulgación científica.* España, 2000, 98-102.

NANOCOMPOSITOS DE POLÍMEROS ELECTROLITOS PARA SU APLICACIÓN EN BATERÍAS DE LITIO.

Cardoso Judith¹, Vázquez Gerardo², González Ignacio¹, Soria Olivia³, Cruz Raúl¹,
¹Uam-I- jcam@xanum.uam.mx; ²Cinvestav- ; ³Uam-X- ;

Resumen – Debido a su alto momento dipolar, los polímeros zwitteriónicos pueden ser utilizados como soporte de sales de litio en baterías de litio. Las relaciones estequiométricas entre las unidades repetitivas y la sal son tan altas como 1:1 molar, sin separación de fases; sin embargo, estos polímeros electrolitos muestran propiedades mecánicas pobres. En este trabajo se presentan los resultados de las propiedades térmicas, morfológicas y conductoras de polímeros electrolitos derivados de sulfobetainas (PMBS4), con tres diferentes sales de litio (LiCl, LiClO₄, Li-triflato) en relación molar 1:1; así como de sus nanocompositos con montmorinilita funcionalizada con un surfactante sulfobetainico (C₁₂SB-MMT), a tres composiciones diferentes (1, 3 y 5% w/w). Las temperaturas de transición vítrea (T_g), obtenidas por DSC modulado, de PMBS4, PMBS4/LiCl, PMBS4/LiClO₄, PMBS4/Li-Triflato, PMBS4/1-5%MMT fueron (T_g±1°C): 18, 21, 31, 26 y 20, respectivamente. Con base en estos valores, se concluye que hay una mayor interacción iónica entre el PMBS4 y el perclorato de litio que con las otras dos sales, corroborado por FTIR. Sus temperaturas de descomposición al 10% (T_{10%}), obtenidas por TGA, fueron determinadas en el intervalo de 262 a 278°C, siendo el de menor valor el PMBS4/LiClO₄. El polímero y las muestras de polímero con sal mostraron un patrón de difracción en WAXS típico de un material amorfo, sin picos característicos de la sal, lo cual indica una disociación completa de la misma en el polímero. La conductividad iónica de todos los materiales fue determinada por impedancia, mostrando valores entre 10⁻⁵ a 10⁻³ S/cm en vacío.

Introducción

El amplio desarrollo de conductores iónicos en estado sólido es debido a sus aplicaciones en sistemas de almacenaje de energía eléctrica, convertidores de energía química a eléctrica y viceversa, siendo una de las más importantes en baterías recargables. Los requerimientos para estos sólidos son: alta conductividad iónica, σ , una amplia ventana de estabilidad electroquímica, fácil procesabilidad y baja densidad. Adicionalmente, se esperan aceptables propiedades térmicas y mecánicas [1]. Para la construcción de dispositivos más pequeños, se han usado diferentes técnicas para la producción de los electrolitos sólidos poliméricos, tales como geles y polielectrolitos. De acuerdo a lo anterior, en este trabajo presentamos la caracterización y las propiedades conductoras iónicas de polímeros sulfobetainicos con 4 grupos etóxidos en su cadena lateral (PMBS4), respectivamente (ver Figura 1), incorporando sales de litio (LiCl, LiClO₄ y Li-triflato) en relación 1:1, la obtención de nanocompuestos con polímeros electrolitos y montmorinilita para estudiar sus propiedades térmicas y conductoras y evaluar su posible aplicación como soportes de electrolitos en una celda recargable de litio.

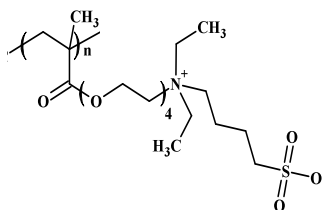


Figura 1. Estructura del polímero sulfobetainico.PMBS4.

Sección Experimental

Preparación del polímero y los polímeros con sal

El monómero fue sintetizado de acuerdo a Cardoso et al.[1] y polimerizado en un horno de vacío a 60°C/50 mmHg por 48 h, utilizando ACVA como iniciador. El polímero resultante se disolvió en trifluoroetanol (TFE), precipitado con éter etílico frío y secado a 50°C en un horno de vacío. 1.0 g del polímero se disolvió con TFE y se adicionó ya sea, LiCl LiClO₄, ó triflato de litio en relación 1:1 molar. Se formaron películas utilizando estas disoluciones.

Preparación del organomontmorilonita (C₁₂SB-MMT)

Montmorilonita (MMT) tiene una capacidad de intercambio iónico de 135 meq/100g (Aldrich). Na-montmorilonita es hidrofílica y no es compatible con la mayoría de las moléculas orgánicas. El catión sodio en el espacio intercapas de la MMT puede ser intercambiado con cationes orgánicos para obtenerse MMT organofílica (C₁₂SB-MMT). Para este propósito fue usado el dodecil de la sulfobetaina (C₁₂SB). En un recipiente de 1L, se adicionaron 24 mmol del C₁₂SB, 2.4 mL de ácido clorhídrico concentrado y 200 mL de agua a 80 °C. La solución de surfactante fue adicionado a una dispersión compuesta por 10 g de MMT y 1000 mL de agua caliente; esta mezcla fue agitada vigorosamente por 2 h, produciendo un precipitado rosado. El producto fue filtrado y lavado repetidamente hasta eliminar el exceso de reactivo intercalante, secado en un horno a vacío a 50 °C durante 48 h y almacenado en un desecador.

Preparación de los nanocompositos

0.17 g de C₁₂SB-MMT fue dispersado en 10 mL de trifluoroetanol (TFE); a continuación, se adicionó una solución compuesta de 3.17 g de PMBS4 y 10 mL de TFE. La mezcla fue agitada por 48 h a temperatura ambiente y 3 horas en un baño de ultrasonido o hasta que la solución se tornó homogénea. El nanocomposito así obtenido correspondiente a 3% w/w, fue secado en un horno de vacío a 40°C y guardado en un desecador. De la misma forma se obtuvieron nanocompositos al 1% y 5%.

Caracterización de los materiales sintetizados y los nanocompositos

Las propiedades térmicas fueron medidas utilizando un Calorímetro Diferencial de Barrido modulado MDSC (TA) unido al microprocesador Thermal Analyzer 2100 a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y con una amplitud de ± 0.5°C y un periodo de 40 segundos, con un flujo de nitrógeno de 50 mL/min en el intervalo de -50 a 80°C y un TGA (Thermogravimetric Analyzer Pyris 1 TGA, Perkin Elmer) en el intervalo de 50-800°C con un flujo de nitrógeno de 50 mL/min. Las propiedades eléctricas se determinaron con un potencióstato/galvanostato Parstat 2273, usando la espectroscopia de impedancia electroquímica, en vacío y en el intervalo de 25-70°C. En estos experimentos, el material a caracterizar se coloca entre dos placas de acero inoxidable, colocados de manera paralela. Se realizaron los espectros de FTIR en un equipo Spectrum GT de Perkin Elmer con una resolución de 2cm⁻¹ y las muestras en forma de película.

Resultados y Discusión

La síntesis y caracterización fisicoquímica del polímero se reportó en [2]. La determinación de las propiedades térmicas se encuentra resumida en la Tabla I. El polímero base (PMBS4) muestra una T_g de 18°C y debido a su carácter altamente higroscópico (10% en peso de H₂O), su apariencia física es de un material huloso, lo cual le confiere poca estabilidad dimensional. La adición de las sales de litio incrementa su T_g hasta en 13°C, en el caso de

usar LiClO_4 . Este incremento en la T_g se debe a una mayor rigidez de la cadena por las interacciones electrostáticas con los iones de la sal y el grupo sulfobetáinico. Se observa un incremento en la T_g de 9°C en el nanocomposito al 5% y poco efecto en las otras composiciones. La temperatura de descomposición cuando se perdió el 10% de la masa del sistema ($T_{10\%}$) de las mezclas con sal mostraron una disminución comparado con el PMBS4 y poca variación con los nanocompositos. En la Figura 2 se muestran los espectros de FTIR del PMBS4 con las tres sales. La absorción de los grupos sulfonatos cambian de 1158 cm^{-1} , en el caso del PMBS4, a 1102 cm^{-1} en el caso del sistema PMBS4/ LiClO_4 , confirmando una mayor interacción con esta sal.

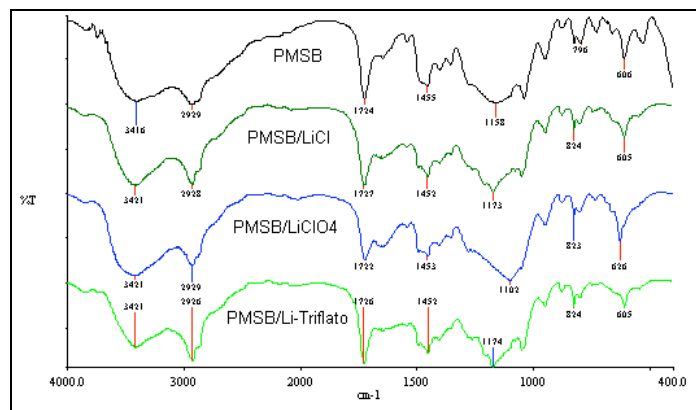


Figura 2. Espectros de FTIR del PMBS4 y las mezclas con las diferentes sales.

Tabla I. Propiedades Térmicas de los materiales sintetizados.

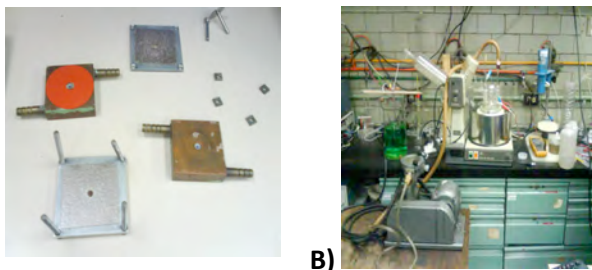
Muestra	$T_g \pm 1$ ($^\circ\text{C}$)	$T_{10\%} \pm 2$ ($^\circ\text{C}$)	% H_2O
PMBS4	18	284	10
PMBS4/LiCl	21	278	11
PMBS4/LiClO4	31	262	15
PMBS4/triflato Li	26	276	10
PMBS4/organoMMT 1%	20	288	18
PMBS4/organoMMT 3%	20	293	14
PMBS4/organoMMT 5%	27	287	18

En la Figura 3A se muestra la celda utilizada en la determinación de la conductividad iónica (σ) de los sistemas bajo estudio. En el separador se vierte la muestra en solución de TFE y se deja evaporar el disolvente. El espesor de la muestra y el área fue constante (0.04 cm y 0.39 cm^2 , respectivamente). En la Figura 3B se presenta todos los accesorios utilizados en la determinación de la conductividad iónica como función de la temperatura y en vacío. En la Figura 4A-4D se presentan las curvas tipo Cole-Cole para los sistemas estudiados como función de la temperatura.

En la figura 4, el diagrama 4A,*i*, correspondiente al espectro de PMBS4 a 25°C , presenta dos semicírculos incompletos, uno de ellos en altas frecuencias y el otro en frecuencias intermedias a bajas. A temperaturas mayores de 25°C , el semicírculo, que aparece a frecuencias mayores, comienza a desaparecer (figuras 4A,*ii-iv*), conforme la temperatura se incrementa. En la literatura se ha informado que este semicírculo, se encuentra asociado con las propiedades del electrolito polimérico sólido (*i.e.* PMBS4); mientras que el semicírculo que aparece en frecuencias de intermedias a bajas, corresponde a las propiedades de la interfase PMBS4/electrodo de acero inoxidable. El comportamiento de

los espectros con la temperatura es similar en todos los materiales poliméricos analizados, ya sea con una sal de Li adicionada o sin ella (figuras 4A-4E).

A)



B)

Figura 3. A) Componentes de la celda utilizada; B) Accesorios utilizados en la determinación de la conductividad iónica de los materiales obtenidos en este trabajo.

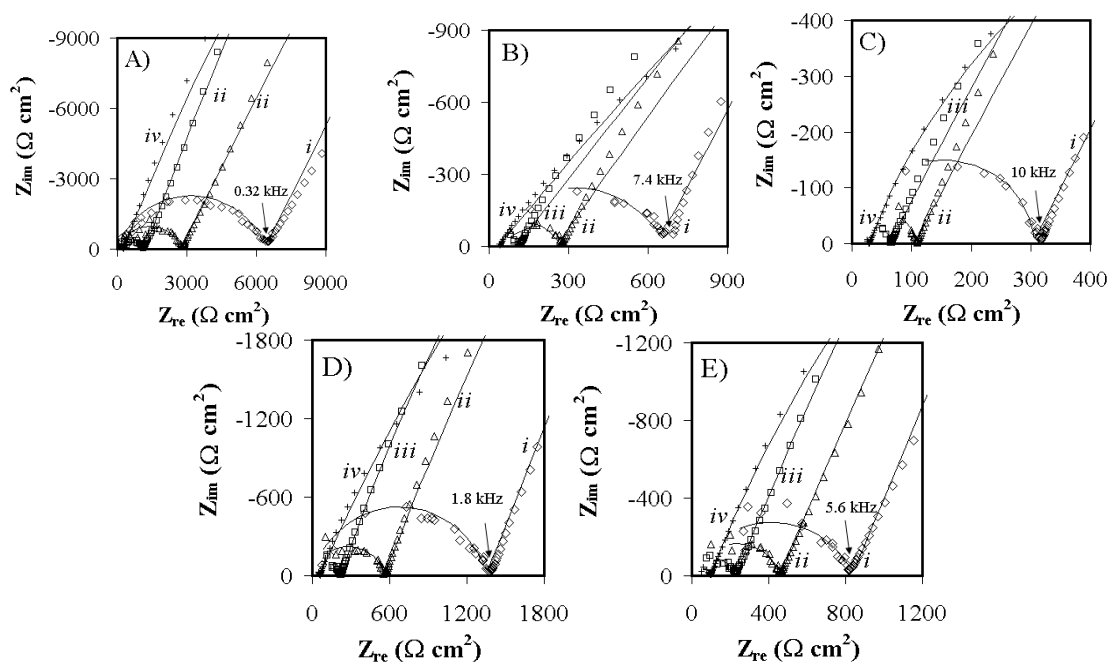


Figura 4: Curvas de impedancia a diferentes temperaturas para A) PMBS4; B) PMBS4/LiCl; C) PMBS4/LiClO₄; D) PMBS4/Triflato de litio en relación 1:1 molar, E) PMBS4/MMT/C12SB al 5%. i) 25°C, ii) 40°C, iii) 50°C y iv) 70°C. Las líneas continuas corresponden a los espectros calculados utilizando los valores de ajuste de la figura 6.

Con el fin de obtener información cuantitativa de la conductividad, de los electrolitos poliméricos sólidos, se procedió a analizar los espectros de la figura 5, utilizando el siguiente circuito eléctrico equivalente (eec).

Donde: R_b representa la resistencia del electrolito polimérico sólido, R_i es la resistencia asociada a la interfase electrolito polimérico sólido/electrodo de acero inoxidable; la impedancia de los CPE se define como $Z_{CPE} = 1 / [(j\omega)^n Q]$, donde: $j = \sqrt{-1}$, es la frecuencia angular, n toma en cuenta la no homogeneidad del sistema (rugosidad, porosidad principalmente). En el caso del CPE_b la capacitancia Q_b está asociada a las propiedades del seno del electrolito polimérico sólido y a efectos de relajación bipolar [3]. Por otro lado, la Q_i del CPE_i está asociada a la capacitancia del espacio de carga del electrodo de acero inoxidable.

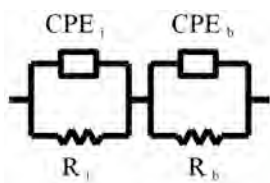


Figura 5: Circuito eléctrico equivalente (eec) utilizado en el análisis de los espectros de impedancia.

En la figura 4, los semicírculos observados en altas frecuencias están conformados por la combinación de los elementos $R_b - CPE_b$; mientras que los semicírculos en frecuencias intermedias a bajas por $R_i - CPE_i$. La figura 6 muestra los resultados del ajuste de los espectros de impedancia de la figura 4, utilizando el eec mostrado en la figura 5.

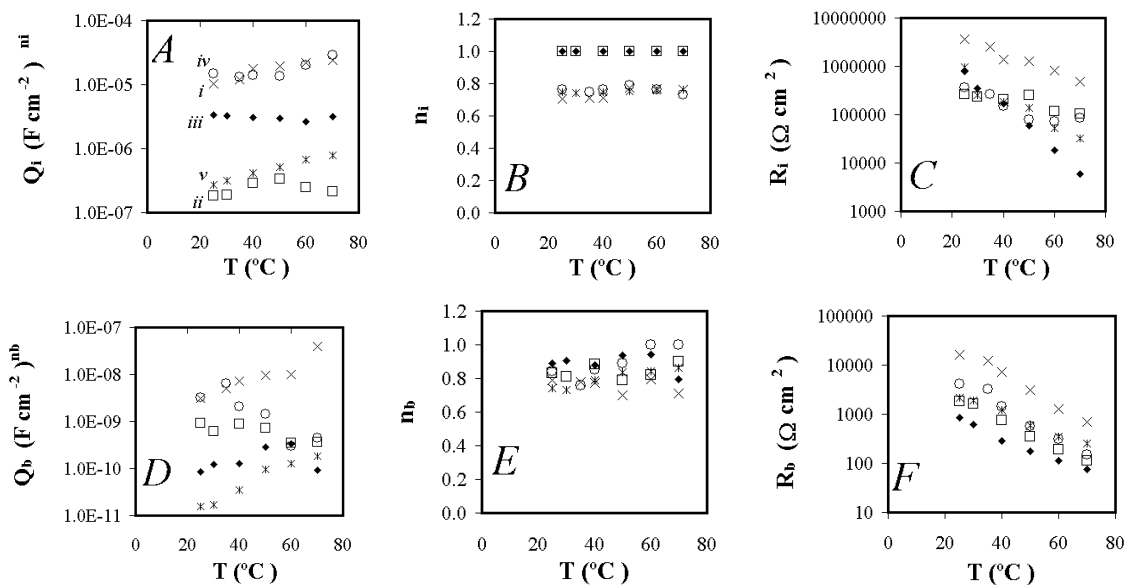


Figura 6: Valores obtenidos del mejor ajuste entre los espectros de impedancia y el eec de la figura 5, a diferentes temperaturas, para *i*) PMBS4, *ii*) PMBS4/LiCl, *iii*) PMBS4/LiClO₄, *iv*) PMBS4/Triflato de litio en relación 1:1 molar y *v*) PMBS4/MMT/C12SB al 5%.

Las gráficas A-C en la figura 6, representan las propiedades de la interfase con el electrodo de acero inoxidable; mientras que las gráficas D-F representan las del seno del electrolito polimérico sólido. En la figura 6A, la Q_i está relacionado con la capacitancia del espacio de carga del acero inoxidable; los valores de Q_i varían dependiendo del tipo de sal empleada o de la arcilla. Asumiendo que los valores de n_i en la figura 6B son cercanos a 1, los valores de Q_i pueden ser considerados como una aproximación a la capacitancia del espacio de carga. La variación de ésta con el tipo de polímero (6A) indica una interacción electrostática con el electrodo de acero inoxidable; mientras que la independencia de Q_i con la temperatura, para cada material caracterizado, indica una alta estabilidad de esta interfase. Los valores de R_i muestran una dependencia con la temperatura (figura 6C); sin embargo, son más grandes que los valores correspondientes de R_b , a la misma temperatura y para un mismo material, con lo que el electrodo de acero inoxidable se comporta como un electrodo parcialmente bloqueante. El valor de Q_b depende del polímero empleado (figura 6D), asumiendo que la n_b es cercana a 1 (Figura 6E), la Q_b puede ser considerada como la

capacitancia del polímero. La Q_b está relacionada con las propiedades del polímero y con efectos de relajación bipolar [3]; de esta manera, los bajos valores, entre 10^{-11} y 10^{-12} F/cm², indican la escasa habilidad del material para almacenar carga, que es todavía menor, conforme se incrementa la temperatura. Por otro lado, los valores de R_b para todos los materiales empleados, muestran una disminución con la temperatura (Figura 7F); la variación es del tipo logarítmico, indicando un proceso activado por la temperatura. Debido a que el PMBS4 no puede conducir electrones, debido a sus propiedades estructurales, la R_b está asociada a una resistencia debida al transporte de iones en el interior del polímero. La conducción iónica dentro del polímero involucra mecanismos e interacciones complejos; por ejemplo, puede haber interacciones del tipo ión- PMBS4, ya que es un material del tipo zwitteriónico, o interacciones ion-ion, entre otras. Todas estas interacciones influyen en la respuesta de impedancia y pueden ser responsables de los semicírculos incompletos y aplanados observados en altas frecuencias en la figura 4.

Los valores de R_b están inversamente relacionados con la conductividad iónica (σ) del material polimérico, de acuerdo con la ecuación (1)

$$\sigma = \frac{l}{AR_b} \quad (1)$$

donde: l es el espesor de la muestra y A es el área.

Los valores calculados de σ vs temperatura se muestran en la figura 7. Todos los sistemas estudiados muestran una relación lineal tipo Arrhenius, en el intervalo de temperaturas estudiado. La figura 7A muestra el comportamiento del PMBS4; este material no contiene ninguna sal de litio, por lo que en este caso, la conductividad se debe a los dipolos que existen en el PMBS4. Una situación similar se presenta en la figura 7E, los iones Na^+ de la arcilla, también podrían estar contribuyendo a la conductividad del material. El PMBS4/LiClO₄ (Figura 7C) muestra la más alta conductividad, seguido del PMBS4/LiCl (Figura 7B); y posteriormente, el PMBS4/Li-Triflato. De acuerdo con lo presentado, los dipolos moleculares del PMBS4 contribuyen a la conductividad del material; mientras que en el caso del PMBS4/MMT/C₁₂SB al 5%, la conductividad tiene además la contribución de los iones de la arcilla. En relación con las especies móviles, la conductividad se debe principalmente a los iones Li^+ ; sin embargo, el anión de la sal de Li afecta la conductividad del material, esto puede observarse en las figuras 7B-D. En el caso del PMBS4/Li-Triflato, el anión triflato es demasiado grande, por lo que la conductividad del PMBS4/Li-Triflato es baja. Por el contrario, los iones perclorato en del PMBS4/LiClO₄ no tienen un tamaño tan grande por lo que tienen una movilidad mayor que el triflato. En el caso del PMBS4/LiCl, la conductividad es menor que el PMBS4, esto puede deberse a una mayor interacción de tipo electrostático del Cl^- con los dipolos del PMBS4, con respecto a la interacción de ClO_4^- con los dipolos del PMBS4.

En la Tabla II se resume los valores de la conductividad iónica a 25°C, la energía de activación y el log del factor preexponencial (A) de la ecuación de Arrhenius. Se deduce de esta tabla que el sistema PMBS4/LiClO₄ mostró la mayor conductividad iónica, aproximadamente 18 veces la conductividad del PMBS4. De una forma sorprendente la conductividad del PMBS4/C₁₂SB-MMT5% mostró una alta conductividad casi 14 veces la del PMBS4. La presencia de Na^+ en la MMT contribuye a la conductividad iónica y la presencia de la arcilla abate las interacciones intermoleculares de las cadenas poliméricas permitiendo una mayor respuesta dipolar.

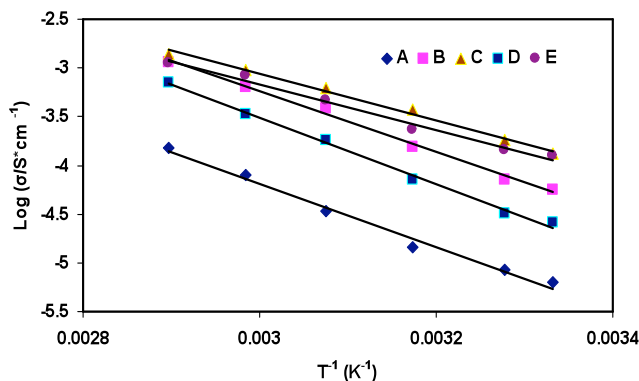


Figura 7: Gráficas log de la conductividad vs el inverso de la temperatura absoluta para A) PMBS4; B) PMBS4/LiCl; C)PMBS4/LiClO₄;D)PMBS4/Li-Triflato en relación 1:1 molar y E)PMBS4/MMT/C₁₂SB al 5%

Tabla II. Conductividades iónicas (σ) a 25°C, las energías de activación (E_a) y el log del factor preexponencial (A) de la ecuación de Arrhenius para los polímeros con sal y los nanocompositos.

Muestra	$\sigma_{25^\circ\text{C}} \times 10^6 (\text{S/cm})$	E_a (eV)	Log A
PMBS4	6.2	0.64	5.50
PMBS4/LiCl	57	0.57	6.08
PMBS4/LiClO ₄	123	0.48	4.03
PMBS4/ Li-triflato	26	0.67	6.62
PMBS4/organoMMT5%	47	0.45	3.30

Los experimentos de Rayos X para analizar la morfología de los nanocompositos se encuentran en proceso de estudio.

Conclusiones

En todos los materiales analizados, la conductividad varía con la temperatura siguiendo una relación lineal tipo Arrhenius. Se propone que la conductividad observada en el PMBS4, se debe a los dipolos que existen en el PMBS4. Una situación similar se presenta en PMBS4/MMT/C₁₂SB al 5%, en donde además de los dipolos, los iones Na⁺ de la arcilla contribuyen a la conductividad del material; además, la presencia de la arcilla abate las interacciones intermoleculares de las cadenas poliméricas permitiendo una mayor respuesta dipolar. La sal de Li empleada como transportador de carga en el PMBS4 juega un papel importante en la conductividad del material; del análisis de conductividad, se encontró que la conductividad de PMBS4/LiCl es menor que el PMBS4/LiClO₄, esto puede deberse a una mayor interacción de tipo electrostático de los Cl⁻ con los dipolos del PMBS4, con respecto a la interacción de los ClO₄⁻ con los dipolos del PMBS4. En el caso del PMBS4/Li-Triflato la conductividad es aún menor debido al mayor tamaño del anión triflato.

Agradecimientos

G.V. agradece al CONACYT por el apoyo brindado a través de la beca de posdoctorado. A CONACYT por el apoyo a través del proyecto CB-2006-1-60686 y a la DCBI, UAMI a través de los apoyos económicos a los proyectos interdepartamentales.

Referencias

1. J. Cardoso; R. Manrique, M. Albores-Velasco; A. Huanosta *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1997, 35, 479.
2. J. Cardoso, G. Vázquez, I. Gonzalez; O. Soria, enviado a *Polymer* (2009)
3. Qian XM, Gu NY, Cheng ZL, Yang XR, Wang EK, Dong SJ. *Electrochim. Acta* 2001; 46, 1829.

OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE POLIPIRROL POR MEDIO DE PLASMA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA.

M. Vasquez¹, M. Ortega¹, J. Morales², M.G. Olayo³, G. J. Cruz³, R. Olayo²

¹Departamento de Ingeniería Eléctrica, CINVESTAV-IPN, Apdo. Postal 14-740, Gustavo A. Madero, México, D.F.

²Departamento de Física, UAM-I, Av. Apdo. Postal 55-534, Iztapalapa, México, D.F.

³Departamento de Física, ININ, Apdo. Postal 18-1027, CP 11801, México, D.F.

miquelinavo@hotmail.com

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis por medio de un plasma a presión atmosférica y caracterización de nanopartículas de polipirrol. La obtención de las nanopartículas se realizó en un reactor tubular de vidrio con tapas de acero inoxidable, en el centro de cada tapa hay un acceso para electrodos cuadrados construidos también de acero inoxidable. A los electrodos se les colocó un vidrio que sirve como barrera dieléctrica para homogenizar la descarga. La síntesis de las nanopartículas se realizó a presión atmosférica, la distancia de separación entre electrodos fue de 2 mm a una radio frecuencias de 13.5 MHz y una potencia de 30 W, el tiempo total de síntesis fue de 60 minutos. El análisis de ATR muestra en 3341 y 1638 cm^{-1} la presencia de grupos amina que provienen del anillo del pirrol. También se aprecia en 2216 cm^{-1} la presencia de los grupos nitrilo que indica el rompimiento del anillo de pirrol. La microscopía SEM muestra un aglomerado de partículas arregladas como racimo de uvas. La microscopía TEM muestra partículas de diferentes diámetros, de 130 a 212 nm. Se presenta el estudio de la morfología núcleo-coraza y las imágenes de AFM, así como la degradación térmica.

Introducción

Las aplicaciones tecnológicas a través de los años han tenido la tendencia a miniaturizar los dispositivos y aparatos eléctricos para una mayor comodidad del usuario además de hacerlos más eficientes, lo cual ha permitido la generación de materiales que estén compuestos de nanopartículas, las cuales presentan en general propiedades físicas, químicas, mecánicas y electromagnéticas diferentes a los materiales de mayor tamaño que tienen la misma composición química. Los nuevos dispositivos diseñados con nanopartículas están avanzando en muchas áreas del conocimiento con nuevas aplicaciones casi a diario, una de las áreas más importantes es el campo de la medicina, en este campo las nanopartículas se están enfocando a la detección de tumores cancerígenos y una vez detectados a su posterior destrucción. Debido a que el tamaño de las nanopartículas es de 1-200 nm, las interacciones atómicas y moleculares influyen fuertemente en las propiedades microscópicas de los materiales con lo cual se pueden modificar y manipular estructuras o dispositivos con dimensiones inferiores a 200nm, para aplicaciones tecnológicas, un ejemplo son los dispositivos de la industria microelectrónica [1-4].

En el campo de materiales poliméricos, los polímeros conjugados se han convertido en una línea de investigación importante dentro del área de los materiales debido a sus aplicaciones en dispositivos electroluminiscentes, capacitores, celdas solares y películas delgadas en transistores. Un gran esfuerzo en el desarrollo de materiales poliméricos se está encaminando a la síntesis de nanopartículas poliméricas a través de diferentes métodos

como microemulsión, copolimerización que implica el autoensamblado de materiales poliméricos y la polimerización por plasma.

Existen dos métodos de sintetizar nanopartículas por medio de plasma, a vacío y a presión atmosférica. En este trabajo se describe la síntesis por plasma a presión atmosférica y la caracterización de nanopartículas derivadas del pirrol.

Experimental

Un esquema del reactor que se utilizó para el desarrollo del trabajo se muestra en la Figura 1. El reactor consiste de dos electrodos cuadrados de acero inoxidable, los cuales están separados a una distancia de 2mm. Los electrodos están conectados a un generador de radio frecuencia ($rf = 13.5$ MHz). Debido a la alta energía entre los electrodos se les recubre con vidrio que funciona como barrera dieléctrica y de esta manera hacer más homogénea la descarga de plasma. El reactor se metió dentro de un contenedor de vidrio para evitar descargas e interacciones con los alrededores. El monómero de pirrol se introdujo en forma de vapor por uno de los accesos del contenedor. Para iniciar la descarga de plasma se hizo un vacío de 10 Torr y después se llevó a presión atmosférica, al estar el sistema a presión atmosférica se permitió la entrada del monómero al reactor e iniciar la reacción de polimerización. Los parámetros que se manejaron fueron una potencia de 30 W y un tiempo de reacción de 60 minutos. Las nanopartículas se sintetizaron en forma de polvo con una consistencia parecida al talco y se depositaron sobre los vidrios que recubren los electrodos. También se aprecia la formación de una película delgada recubriendo al electrodo. El depósito de la película no se confinó a los electrodos, también se depositó en las paredes del contenedor cercanas a la zona de los electrodos.

Materiales y caracterización

Para realizar los experimentos se utilizó el monómero de pirrol de marca Aldrich de alta pureza como precursor para obtener nanopartículas de polipirrol, PPy. Una vez obtenidas las nanopartículas, estas se analizaron por medio de diferentes técnicas que a continuación se describen.

Para el análisis de infrarrojo (FT-IR) se usó un espectrofotómetro Perkin-Elmer FT-IR 2000, con un barrido de 700 a 4000 cm^{-1} , para este análisis se utilizó el aditamento de ATR Dura Sample, el ATR permite identificar los enlaces químicos que están presentes en las nanopartículas.

La morfología de las nanopartículas obtenidas por plasma a presión atmosférica se analizó por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en un microscopio Philips XL-30 y la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se realizó en un microscopio Zeiss EM-910. La preparación de la muestra para el análisis TEM, se hizo poniendo un poco del polvo de polipirrol en un vial con alcohol, el polvo se disolvió y para dispersar las nanopartículas se utilizó un aparato de ultrasonido, después se colocó una gota en el portamuestra del TEM y se procedió a su análisis.

El análisis termogravimétrico, TGA, se hizo en analizador termogravimétrico Perkin-Elmer Pyris 1. El polvo de las nanopartículas se depositó directamente en la microbalanza, el sistema del TGA está alimentado con un flujo de nitrógeno de 20 ml/min para mantener la atmósfera inerte en la zona de calentamiento. La rampa de calentamiento fue de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

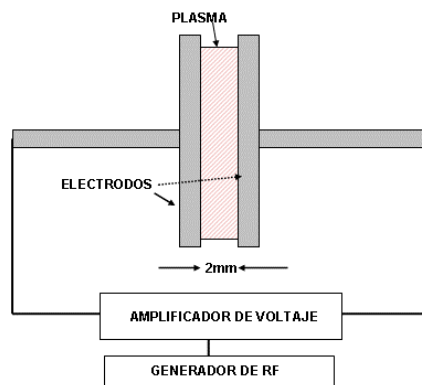


Figura 1. Diagrama del reactor de plasma atmosférica.

Resultados y Discusión

Espectroscopia FT-IR

El análisis FT-IR-ATR de las nanopartículas de PPy sintetizado a presión atmosférica se muestra en la Figura 2. Los dos espectros muestran picos anchos y complejos característicos de los materiales sintetizados por plasma. En 3856 cm^{-1} se encuentra la absorción del N-H que son característicos del anillo del pirrol. En 2967 y 2867 cm^{-1} se encuentran la vibración C-H de los metilenos del pirrol. En 2206 cm^{-1} esta la vibración del enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ que corresponde a la formación de nitrilos debido al rompimiento de los anillos del pirrol, en 1631 cm^{-1} , se encuentra la vibración del grupo $\text{C}=\text{C}$ y del N-H, este ultimo enlace también vibra en 770 y 696 cm^{-1} . En 1457 cm^{-1} se encuentra la vibración del enlace C-H de las amidas. En 1377 cm^{-1} vibra el enlace $\text{C}=\text{C}$. Como se puede apreciar ambos espectros son muy similares por lo que las nanopartículas de pirrol tienen la misma composición, como se puede observar en la parte microscópica.

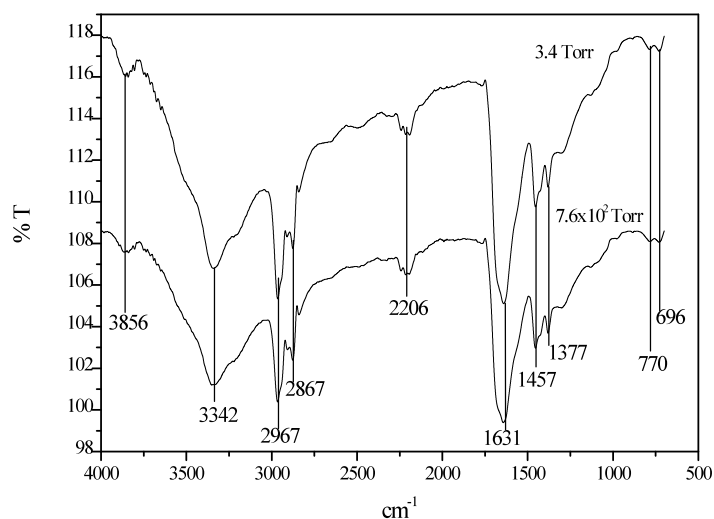


Figura 2. Espectros FT-IR de PPy sintetizado a presión atmosférica.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la Figura 3 se observa la descomposición térmica de las nanopartículas de PPy. Como se puede apreciar en la grafica hay una pérdida de masa del 4% a una temperatura de 110 °C, lo cual se puede asociar a la eliminación de la humedad atrapada por las nanopartículas. En el intervalo de 200 a 650 °C hay una descomposición casi lineal del material, sin embargo se pueden distinguir dos regiones de descomposición térmica. La primera degradación PPy empieza aproximadamente a los 250 °C y termina en 400 °C, en esta región se descompone la parte compleja del material como las cadenas laterales. La segunda región de descomposición empieza en 400 °C y finaliza en 650 °C y aquí se pierde la parte lineal del material que involucra a la cadena principal. Como se puede apreciar a 650 °C aun queda un 7% de masa residual.

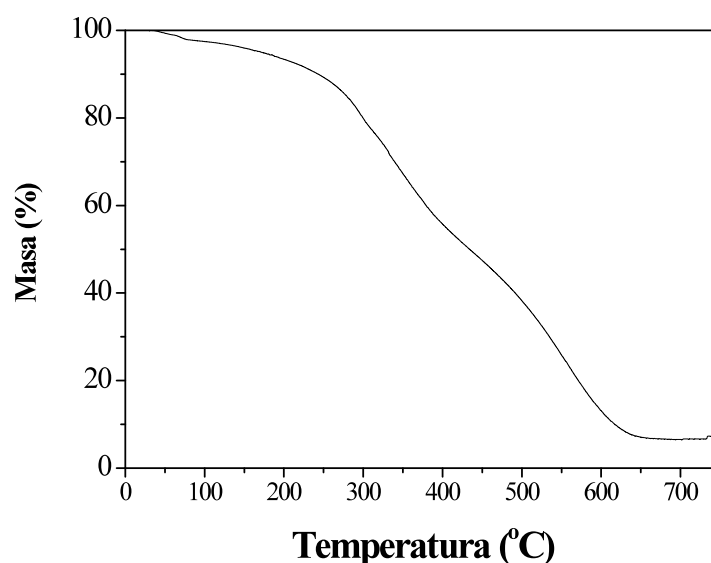
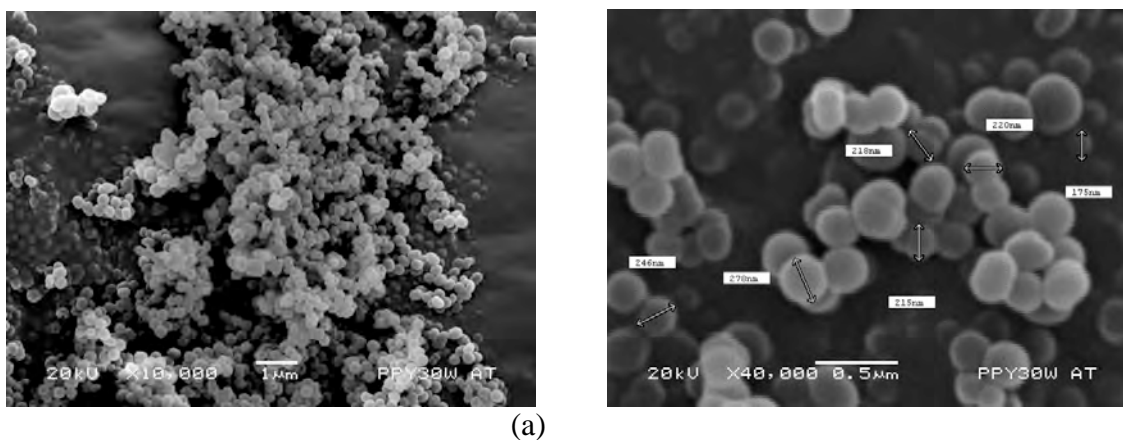


Figura 3 Descomposición térmica de PPy.

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

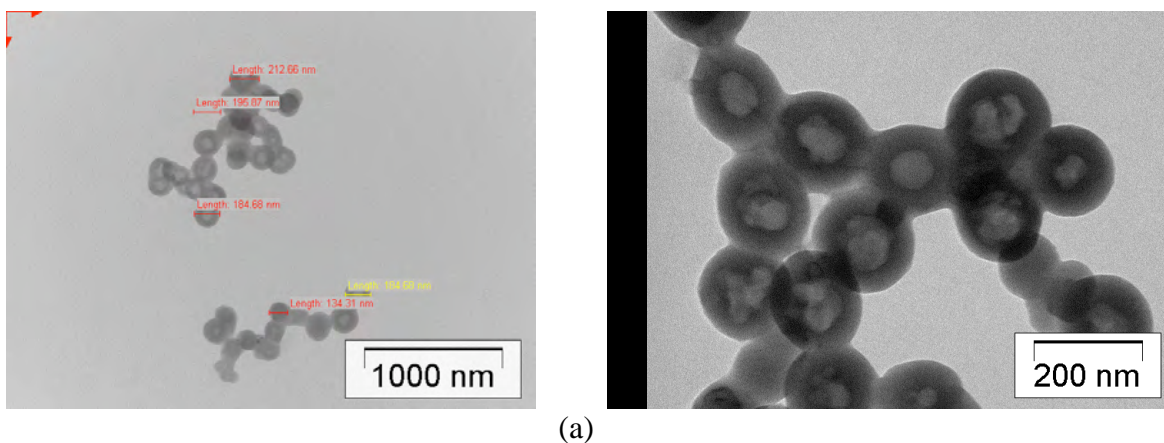
En la Figura 4 se puede apreciar las nanopartículas de PPy sobre la película delgada de PPy. La Figura 4(a) muestra un panorama general de cúmulos de nanopartículas de PPy depositadas sobre la superficie de una película delgada de PPy, parece que las nanopartículas coalescen para dar paso a la película. Se aprecia en la parte izquierda y casi en el centro de la imagen varias nanopartículas que están metidas dentro de la película dando la sensación que ellas se unieron para formar la película. En la Figura 4(b) con una mayor amplificación se observan nanopartículas que se aglomeraron y se acomodaron una junto a la otra formando cúmulos más grandes. A esta amplificación se observa que el diámetro aproximado de las nanopartículas esta entre 175-278 nm.



(b)
 Figura 4. Microfotografías nanopartículas de PPy atmosférico a diferentes ampliaciones.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Una forma de corroborar la formación de nanopartículas es por medio de microscopía electrónica de transmisión. En la Figura 5(a) se observa que las nanopartículas tienen un material de diferente densidad en el centro dando la apariencia que pueden estar huecas en el centro. Una mayor ampliación de estas nanopartículas se observa en la Figura 5 (b), se aprecia con mayor claridad que hay un cascarón esférico con densidad diferente a la del centro de la nanopartículas. En la literatura se encuentra que el responsable de esta apariencia núcleo-coraza de las nanopartículas de PPy es debido a que los anillos aromáticos del pirrol [5]. Por medio de TEM se observa que las nanopartículas tienen un diámetro que va en un intervalo de 130-212 nm.



(b)
 Figura 5. Imágenes TEM de nanopartículas de PPy a presión atmosférico.

Conclusiones

La polimerización por plasma a presión atmosférica nos permite sintetizar nanopartículas de PPy. Por medio de ATR se muestra que el polímero obtenido tiene la misma estructura química que su contraparte microscópica sintetizada a vacío. El tamaño de las

nanopartículas obtenida por este método esta en un intervalo de 100-200 nm y se aprecia que tienen una estructura núcleo-coraza. Estas nanopartículas pueden tener aplicaciones en el diseño de nuevas celdas solares más eficientes y en el área de medicina por su naturaleza de biocompatibilidad.

Agradecimientos

Los autores agradecen a PROMEP por el apoyo parcial para la realización del presente trabajo bajo el programa de “APOYO A LA INCORPORACIÓN DE NUEVOS PROFESORES DE TIEMPO COMPLETO”, proyecto PROMEP-UAM 33805, y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT-México por el apoyo parcial a través de los proyectos 47467 y 52411.

Referencias

- [1] S. Manolache, F. Denes, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2000, 13 No. 1, 51-62.
- [2] F. S. Denes, S. Manolache, Y. C. Ma, *Journal of Applied Physics*, 2003, 94 No. 5, 3498-3508.
- [3] R. M. Sankaran, D. Holunga, R. C. Flagan, *Nano Letters*, 2005, 5 No. 3, 537-541.
- [4] V. Vons, Y. Creighton, A. Schmidt-Ott, *Journal of Nanoparticle Research*, 2006, 8, 721-728.
- [5] J. Cao, T. Matsoukas, *Journal of Nanoparticle Research*, 2004, 6, 447-455.

PRUEBAS *IN VIVO* Y *IN VITRO* DE PRODUCCIÓN DE TESTOSTERONA EN ANDAMIOS POLIMÉRICOS RECUBIERTOS CON UNA PELÍCULA DELGADA DE POLIPIRROL SINTETIZADA POR PLASMA.

Juan Morales¹, Atlántida Margarita Raya Rivera², Alberto Parra Barrera², Diego Esquiliano Rendón², Leonardo Acevedo Olvera², Roberto Olayo¹.

*1*Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, Apdo. Postal 55-534, Iztapalapa, México, D.F.

2 Hospital Infantil de México Federico Gómez, Depto. De Urología, Laboratorio de Ingeniería de tejidos.

jmor@xanum.uam.mx

Resumen

Para realizar cultivos celulares tridimensionales que puedan ser de utilidad en la ingeniería de tejidos se utilizan andamios poliméricos biodegradables como es el caso de fibras de ácido poliglicólico, PGA, y ácido poliláctico, PLL. Para aumentar la biocompatibilidad de estos materiales se puede realizar el depósito vía plasma de una película delgada de polipirrol, PPy, y polipirrol con yodo, PPy/I. Los nuevos materiales, PGA-PPy, PGA-PPy/I, PLL-PPy y PLL-PPy/I, fueron sometidos a un co-cultivo de células de Leydig-Sertoli para probar su proliferación y funcionalidad *in Vitro*. Las células de Leydig fueron marcadas con el anticuerpo 3bDH mientras que las células de Sertoli se marcaron con el anticuerpo α -inhibina, para probar que las células del co-cultivo se mantenían funcionales y viables. Para probar su funcionalidad se midió la producción de testosterona en el medio de cultivo por medio del KIT TESTO ELISA (BIOSOURCE). Se muestra que la mayor producción de testosterona *in Vitro* es en la muestra de PGA-PLGA-PPy, esta muestra tiene producción de testosterona desde el día uno de cultivo hasta el día ochenta en el cual se finalizó el experimento. Para probar la producción de testosterona *in Vivo* se utilizaron conejos machos New Zealand, a estos conejos se les injertó un pedazo de las muestras preparadas previamente con el co-cultivo de las células de Leydig-Sertoli, se midió la producción de testosterona en la sangre.

Introducción

Las especies reactivas generadas en un reactor de plasma son aptas para producir modificaciones físicas y reacciones químicas sobre la superficie de los sustratos sometidos a la acción del plasma. El tipo de modificación o reacción depende de la naturaleza de los gases del plasma, el nivel de energía y la naturaleza del sustrato [1,2]. La polimerización por plasma utilizada en la modificación de superficies es una técnica de tratamiento efectivo y económico y de interés creciente en medicina. Existen varios métodos de polimerización por plasma que son utilizados principalmente en la industria y la medicina con diferentes aplicaciones [2-4]. Entre las ventajas de la modificación por plasma es que las propiedades de superficie y la biocompatibilidad pueden ser aumentadas mientras las propiedades del bulto permanecen intactas. [5]

En este trabajo se propone el recubrimiento superficial de polipirrol sintetizado por plasma sobre templates de microfibras de ácido poliglicólico, PGA, y ácido poliláctico, PLL. A los templates modificados se les realizó la siembra *in Vitro* de células de Leydig y Sertoli.

Ambas células se marcaron con su anticuerpo correspondiente para comprobar su funcionalidad y se cuantificó su producción de testosterona por medio de métodos inmunohistoquímicos.

Sección Experimental

Recubrimiento de los templates con polipirrol

El reactor de polimerización por plasma se presenta de manera esquemática en la Fig. 1; consta de un tubo de vidrio (Pyrex) con longitud de 25 cm, 9 cm de diámetro externo y espesor de pared de 0.7 cm. En cada extremo del tubo se coloca una tapa de acero inoxidable con dos salidas. Las tapas tienen una perforación en la parte central para insertar un electrodo, que es una varilla circular, y en uno de sus extremos tiene un disco removible. Para la polimerización, la separación entre los electrodos es de aproximadamente 10 cm.

Los templates de fibras de PGA y PLL con dimensiones de 1cm^2 se colocaron en la parte central del reactor como se muestra en la Fig.1. Antes de iniciar la polimerización, el reactor se purgó durante diez minutos para remover las impurezas iniciales, después se introdujo por uno de los accesos el pirrol y por el otro el yodo para recubrir las muestras. Las condiciones al inicio de la polimerización fueron: 3.2×10^{-2} Torr, 18 W y 13.5 MHz. Se prepararon los siguientes substratos: PGA-PPy, PGA-PPy/I, PLL-PPy, PLL-PPy/I y PGA-PLL-PPy/I

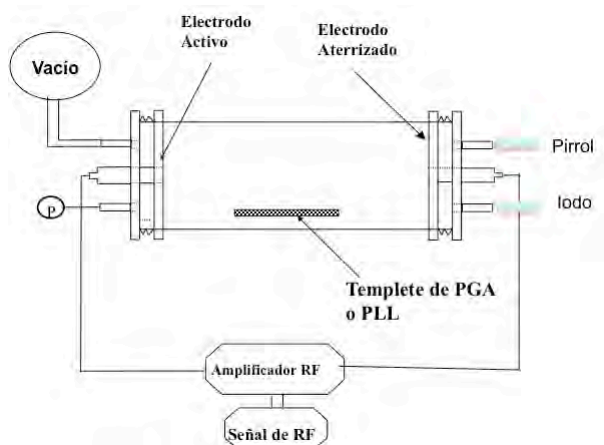


Fig.1 Reactor de Polimerización.

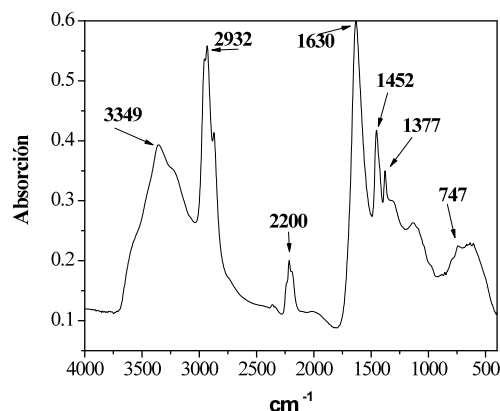


Fig. 2 Espectro de infrarrojo de PPy/I

Obtención de células

Para obtener las células de Lyding y Sertoli se utilizaron conejos machos New Zealand, púberes de 12 semanas de vida extrauterina y un peso aproximado 2.5-3 kg.

Los testículos fueron decapsulados y el tejido testicular fue disgregado enzimáticamente con PBS-colagenasa II-EDTA por 45 min. a $36\text{ }^{\circ}\text{C}$ en agitación continua, se dejó sedimentar por 10 min. Posteriormente, del sobrenadante se obtuvieron las células de Leydig, y del botón (contiene los túbulos seminíferos) se sometió a una segunda disgregación con PBS-colagenasa II-Tripsina para la obtención de las células de Sertoli.

Cultivo de células.

Las células de Leydig fueron cultivadas en cajas petri de 100mm x 20mm (*CORNING*) y medio de cultivo DMEM/F12 (*GIBCO*), suplementados con HEPES, 5 mg/ml de transferrina, 100 U/mL de ampicilina, 100 mg/mL de estreptomicina, 0.25 mg/mL de anfotericina B (*GIBCO*), a 36°C 5% de CO₂ y humedad saturada.

Las células de Sertoli fueron cultivadas en cajas petri de 100mm x 20mm (*CORNING*) medio de cultivo DMEM/F12 (*GIBCO*) suplementados con HEPES, 2 mg de insulina, 5 mg de transferrina, 100 U/mL de ampicilina, 100 mg/mL de estreptomicina y 0.25 mg/mL de anfotericina B (*GIBCO*), a 36°C 5% de CO₂ y humedad saturada.

Resultados y Discusión

Análisis de Infrarrojo

El espectro de infrarrojo de la película de PPy/I depositada sobre los andamios de microfibras se muestra en la Fig. 2. El espectro se tomó con un espectrofotómetro Perkin-Elmer 2000 FT-IR muestreando directamente sobre la película de PPy/I, con un intervalo de longitud de onda de 400-4000 cm⁻¹ y una resolución de 4 cm⁻¹. El espectro se muestra en modo de absorción.

Como se puede apreciar en la Fig. 2 el espectro esta formado de dos bandas amplias y complejas de absorción características de los polímeros sintetizados por plasma. La primer banda se encuentra entre 2400 y 3600cm⁻¹, en ella se puede apreciar dos picos que sobresalen. El primero pico centrado en 3349cm⁻¹ corresponde a la vibración de las aminas primarias y secundarias (-NH₂, -NH) provenientes del anillo de pirrol. Como no se usaron condiciones especiales de almacenamiento de la película, está absorbe una pequeña cantidad de agua (como se muestra en el análisis de TGA), por lo que en esta misma región es posible encontrar vibraciones que correspondan a grupos O-H. El segundo pico centrado en 2932cm⁻¹ corresponde a la vibración asimétrica de los carbonos alifáticos CH₃ y CH₂, indican la existencia de grupos alquilo que se pueden originar por el rompimiento de algunos anillos de pirrol durante la descarga de plasma.

La segunda banda compleja de absorción se encuentra en la región de 500 a 1800 cm⁻¹. En esta banda sobresalen 4 picos. El primero esta centrado en 1642cm⁻¹ y corresponde a las aminas primarias, secundarias y terciarias provenientes de la estructura del pirrol, esta vibración junto con 3349cm⁻¹ es una confirmación de la existencia de estos grupos aminas. Además este pico es ancho porque incluye las contribuciones de los grupos amina (C=N) y de los alquenos (C=C) provenientes de anillos rotos de pirrol. En 1452cm⁻¹ se encuentra la vibración que corresponde a los grupos metilo (C-H). El pico centrado en 1377 cm⁻¹ corresponde a la vibración de los grupos metilos (-CH₃). El cuarto pico centrado en 747cm⁻¹ se encuentra la vibración que corresponde a los enlaces del tipo C-C.

Finalmente se tiene una absorción intensa en la posición de 2200cm⁻¹ que corresponde a la vibración del grupo nitrilo (C≡N) este pico indica el rompimiento de los anillos de pirrol, es una indicación de que el PPy/I es un material ramificado y entrecruzado.

Análisis termogravimétrico (TGA)

La descomposición térmica del PPy/I se hizo con un analizador Perkin-Elmer thermogravimetric Analyzer Pyris 1 TGA en una atmósfera de nitrógeno con rampa de calentamiento de 10 °C/min. entre 25 y 700°C. La Fig. 3 muestra la descomposición térmica

de la película de PPy/I. En la gráfica se observa que el polímero pierde aproximadamente el 5% de agua y disolventes entre 25 y 150°C. Entre 200 y 400 °C el polímero pierde el yodo y parte de su estructura compleja, con alrededor del 40% de pérdida en peso. A partir de 400°C, los polímeros tienen una caída de masa moderada que termina en aproximadamente 650°C. En este punto sólo quedan algunos fragmentos de cadenas con algunos átomos de yodo enlazados fuertemente y que necesitan mayor energía térmica para liberarlos. La descomposición del material finaliza en los 700°C.

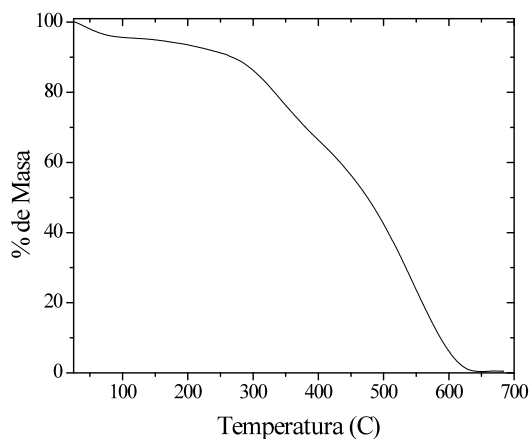


Fig.3 Descomposición térmica del PPy/I

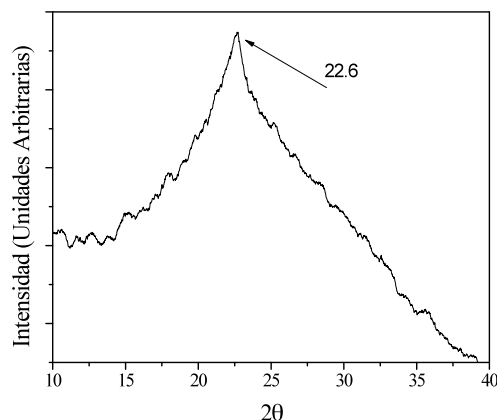


Fig. 4 Difractograma de rayos-X de PPy/I

Análisis de Rayos-X

En la Fig.4 se presenta el espectro de difracción de rayos-X de PPy/I. El espectro corresponde a un material amorfo con un pequeño pico cristalino centrado en la posición $2\theta=22.5^\circ$. Este pico cristalino indica que el material presenta regiones ordenadas que pueden influir en la conductividad eléctrica del material. El espectro de rayos-X y el análisis termogravimétrico sugieren que el contenido de humedad tienen efecto sobre la conductividad eléctrica.

Análisis Morfológico

La morfología del PPy/I sintetizado por plasma se estudio en un microscopio electrónico de barrido Philips XL 30. En la Fig.5 se puede apreciar una serie de fotografías de la película de PPy/I. La Fig.5 (A) tiene una amplificación de 500x, muestra una superficie compuesta de pequeños aglomerados de material con un tamaño aproximado de 5-10 μm . También se puede apreciar que los aglomerados están distribuidos de manera uniforme sobre toda la superficie. En la Fig. (B) se muestra la película de PPy/I con una amplificación de 10, 000x. La morfología tiene la apariencia de hojuelas de maíz empalmadas entre ellas dando la apariencia de una estructura esponjosa. La Fig. 5(C) fue tomada a una amplificación de 20,000x, muestra que el material a escala micrométrica esta compuesto de pequeñas esferas distribuidas uniformemente sobre las hojuelas que se aprecian.



Fig. 5. Microfotografía SEM de PPY/I 500x (A), 10,000x (B) y 20,000x (C)

Cultivo Celular

Producción de testosterona en los andamios

Las células de Leydig-Sertoli sobreviven dentro del andamio polimérico, sin embargo, no se sabe si estas son funcionales, es decir, si tienen la capacidad de producir testosterona, por lo que se determinó el nivel de testosterona en los sobrenadantes de los co-cultivos. En la Fig. 6 se observa la producción de testosterona sobre los diferentes andamios utilizados. Durante los 65 días de co-cultivo que se muestran las células tienen una producción importante de testosterona. Por lo que, concluimos que el co-cultivo de células de Leydig-Sertoli en el templete de PGA/Pirrol es viable y además son funcionales.

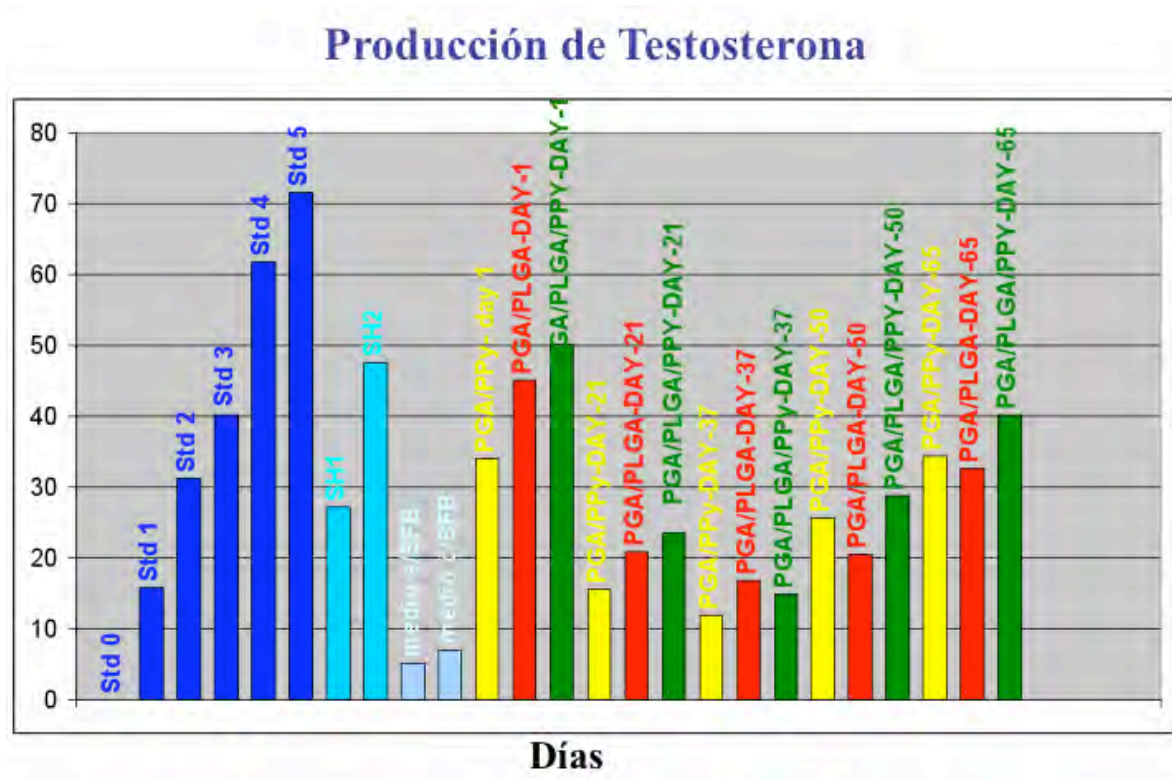


Fig. 6 Producción de Testosterona en los andamios poliméricos.

Microscopía SEM de células

Las células fueron sembradas en los andamios recubiertos con polímeros, la viabilidad celular de los co-cultivos de células de Leydig-Sertoli se observó hasta por 80 días, la cual aumenta 4.3 veces del día 1 al día 7, y se mantiene en los mismos niveles a los días 25, 45 y

65. Los análisis de superficie por SEM, muestran que las células de Leydig-Sertoli se adhieren homogéneamente a las microfibras de PGA/PLGA/PPy, corroborando los ensayos de viabilidad celular.

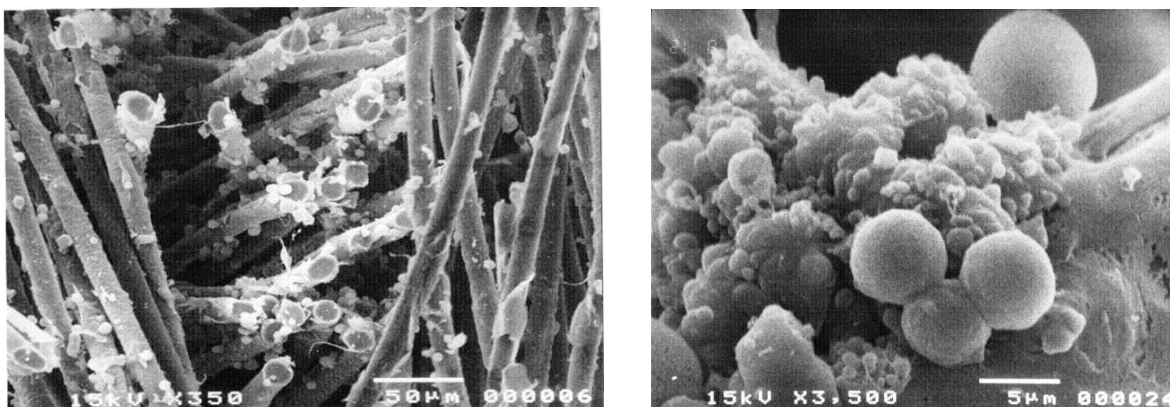


Fig. 7 Células de Leyding y Sertoli cultivadas sobre los andamios recubiertos de PPy.

Conclusiones

Es posible realizar el co-cultivo de células de Leyding y Sertoli en andamios poliméricos recubiertos de PPy y PPy/I. Como se puede observar en las microfotografías se lleva a bLas células se adhieren sobre los substratosuen termino el cultivo tridimensional de este tipo de células, estas se diferencian y además se mantienen funcionales produciendo testosterona. Este resultado habré la posibilidad de usar este tipo de sistemas como una prótesis testicular funcional.

Agradecimientos

Los autores agradecen a PROMEP por el apoyo parcial para la realización del presente trabajo bajo el programa de “APOYO A LA INCORPORACIÓN DE NUEVOS PROFESORES DE TIEMPO COMPLETO”, proyecto PROMEP-UAM 33805, y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT-México por el apoyo parcial a través de los proyectos 47467 y 52411.

Referencias

1. Gaur, S., and Vergason G., Society of Vacuum Coaters, (2000), 267-271.
2. P.K. Chu, J.Y. Chen, L.P. Wang, N. Huang, Materials Science and Engineering 36: (2002), 143–206.
3. Y. Fu, Ricky K., Ho Chu, Paul Kim, Plasma Modification of Materials, (2005) Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering.
4. S. Denes, Ferencz, Manolache , S., Polym. Sci. 29: (2004), 815–885.
5. Chia-Cheng, Lin, Hsin-Chung, Cheng, Chiung-Fang, Huang, Che-Tong, Lin, Sheng-Yang, Lee, Chin-Sung, Chen, Keng-Liang, Ou, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 44, No. 12, (2005), 8590–8598.

CONTROL DE INESTABILIDADES EN EL FLUJO POISEUILLE DE MOLECULAS DE DISTINTA ESTRUCTURA MOLECULAR MEDIANTE DINAMICA MOLECULAR DE NO EQUILIBRIO.

J. Castillo-Tejas¹, M. Temoltzin-Ávila², J. F. J. Alvarado² y O. Manero³

¹Universidad Autónoma de Tlaxcala, Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología, Calzada Apizaquito S/N, Apizaco, Tlaxcala, 90300, México, j_castillo_tejas@hotmail.com; ²Instituto Tecnológico de Celaya, javier@iqcelaya.itc.mx; ³Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, manero@servidor.unam.mx

Resumen – En este trabajo se utiliza la dinámica molecular de no equilibrio para generar un flujo tipo Poiseuille de moléculas de cadena lineal, y mezclas de ellas con moléculas ramificadas y en forma de estrella. La molécula es representada como una colección de monómeros conectados entre sí de acuerdo con el modelo monómero-resorte. El flujo es inducido por la aplicación de un campo externo de fuerza donde la región de confinamiento está constituida por paredes atractivas dadas por un potencial molecular de superficie. En el trabajo se realizó un estudio paramétrico para analizar el efecto de la forma de la molécula y temperatura, sobre el deslizamiento y la deformación molecular que sufre el fluido polimérico. Con base a los resultados se puede establecer que agregar estructuras más complejas a un polímero lineal, no tiene un efecto significativo en la velocidad en la superficie, y por lo tanto, en la deformación molecular. Sin embargo, aumentar la temperatura tiene un efecto significativo en la velocidad superficial y en la deformación molecular que experimenta el fluido. Finalmente, el aumento en la temperatura disminuye la tasa de reconfiguración y por lo tanto, genera un retraso en la aparición de la inestabilidad

Introducción

Un gran número de objetos poliméricos se fabrican mediante un proceso de extrusión en el cual el polímero fundido es transportado y forzado a pasar, de forma continua, a través de una salida con área transversal reducida. Las propiedades del producto terminado, incluyendo la forma que alcanza durante la etapa de enfriamiento y solidificación, dependen de los esfuerzos a los que está sujeto el fluido [1]. También, la rapidez de extrusión es limitada por la aparición de una inestabilidad en la superficie del polímero conocida como *sharkskin*. En 2002, Migler y col. [2] consideran que el parámetro que establece el inicio del *sharkskin* está relacionado con el producto de la tasa de tensión extensional y la deformación, y lo definen como Tasa de reconfiguración \dot{T} . Con base en sus resultados, establecen que el inicio del *sharkskin*, independientemente del tipo de pared, ocurre a valores similares de \dot{T} . Por lo tanto, \dot{T} representa la primera cantidad que establece el inicio del *sharkskin* bajo condiciones de frontera distintas. En 2005, Castillo-Tejas y col. [3] simulan el flujo Poiseuille de moléculas de cadena lineal y ramificada, utilizando técnicas de dinámica molecular. Las paredes simuladas representan dos tipos de condiciones de frontera: una “poco” atractiva y otra “muy” atractiva. A partir de las simulaciones, el estimado de la tasa de reconfiguración exhibe un comportamiento cualitativamente consistente con los experimentos de Migler y col. [2]. Experimentos recientes demuestran que la inducción de gradientes de temperatura en la pared puede disminuir o retrasar la aparición del *sharkskin*. Miller y Rothstein [4], primero, y luego Miller y col. [5] establecieron que las distorsiones en la superficie producidas por la inestabilidad del *sharkskin* dependen de la temperatura de salida del extrusor y por lo tanto,

de las propiedades viscoelásticas del fluido en la superficie. Posteriormente establecen que la amplitud y frecuencia de aparición del *sharkskin* son independientes de la temperatura de bulto y dependientes de la temperatura de la pared. El objetivo de la presente investigación es analizar el efecto de la temperatura en la deformación molecular del fluido y por consecuencia, en la tasa de reconfiguración, utilizando técnicas de dinámica molecular de no equilibrio.

Fundamento Teórico

Geometría de simulación y definición del sistema

Las partículas están confinadas en una región de simulación rectangular como se ilustra en la Figura 1. Las dimensiones de la región se encuentran en unidades de σ y son $L_x = L_y = L_z = 15.95\sigma$. Las paredes se encuentran en el plano XY a una distancia del centro de confinamiento de $0.5L_z$, considerando que el origen se encuentra en la mitad del dominio computacional. En las simulaciones se aplican condiciones de frontera periódicas en las direcciones x y y . El flujo se impone en dirección x , con gradiente en la dirección z y vorticidad en y .

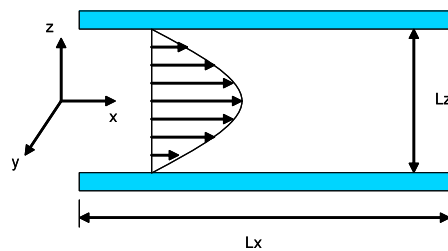


Figura 1. Representación esquemática de la región para la simulación del flujo Poiseuille.

Los tres tipos de sistemas sometidos a la condición de flujo están formados por: (1) moléculas lineales, (2) mezcla de moléculas lineales y ramificadas y, (3) mezcla de moléculas lineales y en forma de estrella. Cada sistema está formado por 250 moléculas, cada una contiene 13 sitios conectados entre sí por resortes no armónicos como se muestra en la Figura 2.

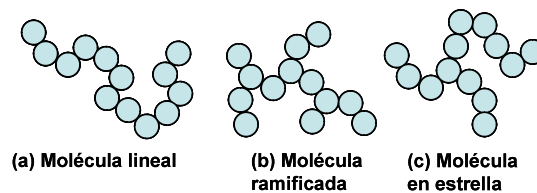


Figura 2. Representación esquemática de cada uno de los tipos de moléculas utilizadas.

Potencial intermolecular

Una molécula polimérica es representada por el modelo *Monómero-Resorte* de Kremer y Grest [6]. Este modelo describe una cadena como una colección de segmentos conectados por enlaces tipo resorte no armónico. El potencial intermolecular entre dos segmentos no adyacentes está dado por el potencial Lennard-Jones, truncado a un radio de corte $r_c = 2.5\sigma$. El enlace entre dos partículas adyacentes de una misma molécula está dado por la parte repulsiva del potencial Lennard-Jones y el potencial atractivo FENE. Las

interacciones entre las moléculas de polímero y la superficie están dadas por el potencial de pared $U_w(z_s)$ empleado por Pandey y col. [7]:

$$U_w(z_s) = \varepsilon_{wf} \left(e^{-2\alpha z_s} - 2e^{-\alpha z_s} \right) \quad (1)$$

donde ε_{wf} es la fuerza de atracción del potencial de pared y z_s es la distancia de la partícula a la pared dada por $z_s = z_i \pm z_w$ con z_i como la componente en z de la partícula i . El parámetro α describe el rango inverso del potencial y tiene un valor de 24 [7]. El potencial de superficie $U_w(z_s)$ es un potencial atractivo de corto alcance que decae a cero a una distancia de 0.2σ . En este trabajo se está simulando una pared sin recubrimiento o alta atracción, tal que, $\varepsilon_{wf} = 8.0$.

Ecuaciones de movimiento

En flujo Poiseuille, el movimiento del fluido es generado por la aplicación de un gradiente de presión [8]. Sin embargo, en dinámica molecular, el movimiento es generado por la aplicación de un campo externo de fuerza F_e [9, 10]. La simulación de un flujo Poiseuille requiere que el movimiento del fluido sea descrito por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \quad (2)$$

$$\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} + \frac{F_e}{m_i} \mathbf{i} - V_\xi \mathbf{v}_i \quad (3)$$

$$\frac{d\xi}{dt} = V_\xi \quad (4)$$

$$\frac{dV_\xi}{dt} = \frac{1}{Q_s} \left[\sum_i m_i v_i^2 - \frac{L_s}{\beta} \right] \quad (5)$$

donde, \mathbf{r}_i es la coordenada de posición de la partícula i , \mathbf{v}_i es el vector de velocidad de laboratorio de cada partícula, es decir, la suma de la velocidad peculiar y de corriente. Finalmente, \mathbf{F}_i es la fuerza que actúa sobre la partícula de masa m_i . Es importante mencionar, que la velocidad peculiar es aquella que se obtiene en condiciones de equilibrio o en ausencia de perturbaciones externas (de flujo). Acorde con la geometría en estudio (Ver Figura 1), la componente de la velocidad en x es afectada por la fuerza externa impuesta F_e , por lo tanto, únicamente las componentes z y y del vector de velocidad desarrolla una velocidad peculiar.

Resultados y Discusión

Es importante mencionar que todas las simulaciones que se reportan en este trabajo se realizaron en condiciones de presión y temperatura reducida constante, a dos condiciones: (1) $T = 3$, $\rho = 0.866$, $P = 4.62$, y (2) $T = 4$, $\rho = 0.80$, $P = 4.62$. Para evaluar el efecto de la adición de estructuras más complejas en la deformación molecular (y la tasa de reconfiguración), el flujo del polímero lineal y sus dos mezclas (L-E y L-R) se simuló a la condición uno. Para evaluar el efecto de la temperatura, el flujo del polímero lineal se simuló a la condición dos. Como se mencionó anteriormente, los sistemas están formados por 250 moléculas. En el caso de una mezcla, el 25% de las moléculas corresponden a

estructuras ramificadas ó en estrella, y el resto a moléculas lineales. Así, la mezcla L-E contiene 188 moléculas lineales y 62 en estrella. Finalmente, para generar el flujo el campo externo de fuerza se varió en el intervalo $0.02 \leq F_e \leq 10$.

A menos que se indique lo contrario, los resultados se expresan en términos de unidades de σ , ε y m_i . Expresar una cantidad en términos de estos parámetros se conoce como cantidad reducida y se denota por un asterisco *. Sin embargo, por simplicidad, σ , ε y m_i se fijan en un valor de 1; y los resultados que aquí se reporten estarán en unidades reducidas pero sin el asterisco. Es importante mencionar, que las principales propiedades examinadas se derivan del promedio en el tiempo correspondiente a los perfiles de velocidad y esfuerzo. Para obtener los perfiles de la propiedad de interés, se divide en un número suficiente de casilleros o planos la región entre las paredes y se calculan los promedios acorde con el trabajo de Jabbarzadeh y col. [11].

Para fluidos confinados, la condición de no deslizamiento es un concepto central en la mecánica de fluidos. El concepto de deslizamiento de Navier establece que la velocidad en la superficie V_s es proporcional al esfuerzo de corte en la pared $P_{zx}(z = \pm z_{wall})$, tal que, $\eta V_s = b P_{zx}$, donde η es la viscosidad de corte y b es la longitud de extrapolación para que el perfil de velocidad sea cero. En la Figura 3 se presenta la variación de: (a) V_s y, (b) b como una función de P_{zx} . A partir de la figura se observa que los sistemas formados por moléculas lineales y sus mezclas tienen velocidades en la superficie y longitudes de extrapolación similares. Lo anterior indica que adicionar estructuras más complejas al sistema no modifica significativamente la velocidad en la superficie. Sin embargo, al aumentar la temperatura a 4.0, el sistema formado por moléculas lineales experimenta una mayor velocidad en la superficie y la longitud de extrapolación se mantiene casi constante. Experimentalmente se ha asociado el retraso en la aparición del *sharkskin*, a un deslizamiento por falla adhesiva que ocurre en superficies con recubrimientos. Estas superficies presentan mayores valores de V_s . El aumento en la temperatura permite que una superficie atractiva se comporte como una con recubrimiento.

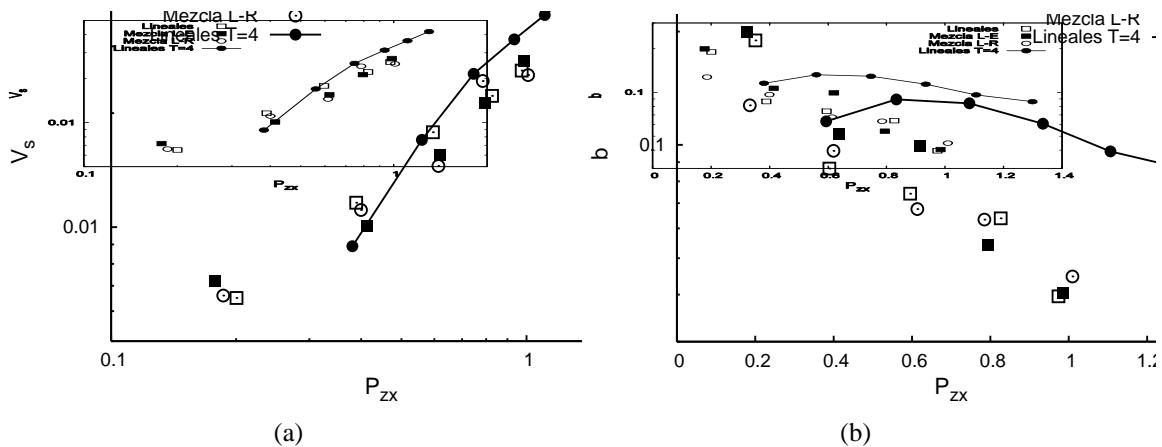


Figura 3. Variación de la velocidad en la superficie como una función del esfuerzo de corte en la pared, para el polímero lineal y sus mezclas (L-E, L-R).

Al salir de un proceso de extrusión, el polímero modifica su perfil de velocidad y las partículas cercanas a la pared sufren un incremento súbito en la velocidad. Cogswell [12] establece que debido a este incremento, las cadenas de polímero experimentan una fuerte deformación extensional, lo que ocasiona que el polímero se comporte como un hule y presente grietas en su superficie. En su trabajo sobre la extrusión de polietilenos a través de un capilar, Migler y col. [2, 13] definen la deformación que sufre el material al salir del capilar:

$$T = \frac{V_+}{V_-} \quad (6)$$

donde V_- es la velocidad de una partícula en la pared y antes de salir del capilar, V_+ es la velocidad en la interfase aire-polímero y T es la deformación. Considerando que en el presente trabajo se simula un flujo Poiseuille y no uno extensional, la deformación se estima considerando: (1) que V_- es equivalente a V_s , (2) al salir del capilar se desarrolla un perfil de velocidad tipo *flujo tapón*, por lo que V_+ es la velocidad final del polímero extruido, tal que, V_+ es equivalente a la velocidad en el centro del confinamiento. Por otro lado, Migler y col. [2] establecen que la tasa de corte en la pared γ_w y la deformación T no son parámetros que estén relacionados con el *sharkskin*. Para ello, define la tasa de reconfiguración \dot{T} . En la Figura 4 se presenta: (a) la deformación que experimenta el fluido, y (b) la tasa de reconfiguración, ambas como una función del esfuerzo de corte en la pared.

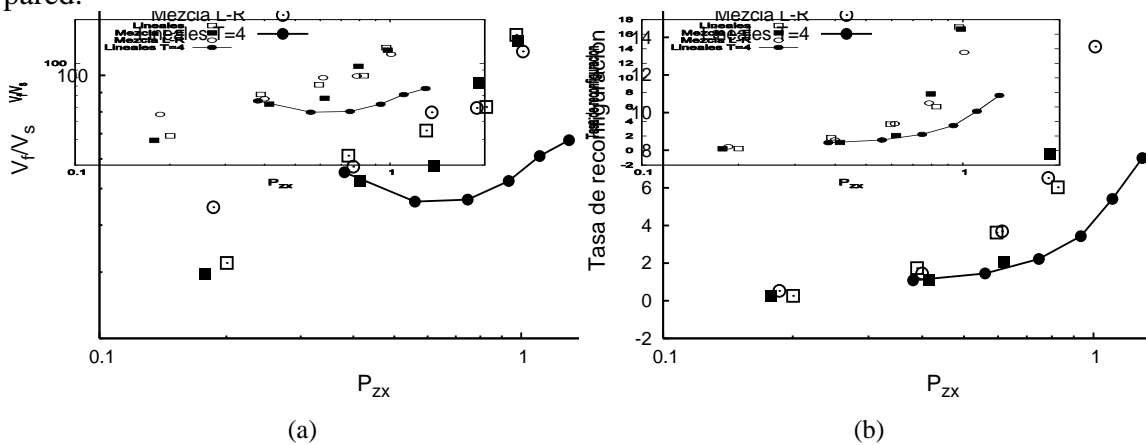


Figura 4. (a) Deformación molecular, y (b) Tasa de reconfiguración, como una función del esfuerzo de corte en la pared.

En la Figura 4(a) se puede observar que para el sistema formado por moléculas lineales y sus mezclas (L-E y L-R), la deformación total se incrementa con el esfuerzo de corte en la pared. Cuando el esfuerzo es cercano a uno, la deformación de estos sistemas es aproximadamente un orden de magnitud mayor que el experimentado por las moléculas lineales a una temperatura de 4.0. A ésta temperatura, para un esfuerzo de 0.74 la deformación disminuye a un valor mínimo de 46.75, es decir, un 43 % menor que la experimentada por el polímero lineal y sus mezclas a una temperatura de 3.0. Para $T=4.0$, cuando el esfuerzo de corte es de 1.29, la deformación es de 67.26. Mientras a una temperatura de 3.0, el máximo esfuerzo alcanzado por el sistema es de 0.97 con una deformación de 128.06. Aumentar la temperatura del sistema, permite que el fluido experimente menores deformaciones y mayores esfuerzos de corte. Por otro lado, cuando el

esfuerzo es de 0.97 la tasa de reconfiguración es de 17 en el polímero lineal, a una temperatura de 3. Al aumentar la temperatura a 4.0, para este mismo esfuerzo T' tiene un valor de 7.5, es decir, dos veces menor.

Conclusiones

La inestabilidad del *sharkskin* ha sido observada, de manera común, en el proceso de extrusión de polímeros fundidos. Experimentalmente se ha demostrado que inducir gradientes de temperatura en la pared del extrusor origina una disminución en la frecuencia y amplitud de la inestabilidad. En este trabajo se simuló el flujo Poiseuille de moléculas lineales y sus mezclas utilizando técnicas de dinámica molecular. Se analizó el efecto de agregar estructuras ramificadas y en estrella, y el de la temperatura, en la deformación molecular y tasa de reconfiguración que experimenta el fluido. Es importante mencionar, que la tasa de reconfiguración representa un parámetro que define el inicio del *sharkskin*, independientemente de la condición de frontera o tipo de pared. Con base en los resultados obtenidos se puede establecer que agregar estructuras más complejas a un polímero lineal, no tiene un efecto significativo en la velocidad en la superficie, y por lo tanto, en la deformación molecular. Lo anterior puede estar asociado a que la longitud de las moléculas es tres veces menor que la de enredamiento. Sin embargo, aumentar la temperatura tiene un efecto significativo en la velocidad superficial. Lo anterior puede estar asociado a un cambio en la conformación molecular de las cadenas próximas a la pared. Finalmente, el aumento en la temperatura disminuye la tasa de reconfiguración y por lo tanto, genera un retraso en la aparición de la inestabilidad.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico brindado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, a través del convenio 83501.

Referencias

1. M. M. Denn, *Rev. Fluid Mech.*, 2001, 33, 265.
2. K. Migler, Y. Son, F. Qiao, K. Flynn. *J. Rheol.*, 2002, 46, 383.
3. J. Castillo-Tejas, J. F. J. Alvarado, G. González-Alatorre, G. Luna-Barcenas, I. C. Sanchez, R. Macias-Salinas, O. Manero., *Journal of Chemical Physics*, 2005, 123, 054907.
4. E. Miller, J. P. Rothstein., *Rheol. Acta*, 2004, 44, 160.
5. E. Miller, S. J. Lee, J. P. Rothstein., *Rheol. Acta*, 2006, 45, 943.
6. K. Kremer; G. Grest., *J. Chem. Phys.*, 1990, 92, 5057.
7. R. B. Pandey; A. Milchev; K. Binder., *Macromolecules*, 1997, 30, 1194.
8. R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot. *Transport phenomena*, John Wiley & Sons, Inc., 2002.
9. B. Todd; D. Evans; P. Daivis, *Physical Review E* 1995, 52, 1627.
10. D. Evans; G. Morriss, *Statistical Mechanics of Non-equilibrium Liquids*, Academic Press, New York, 1990.
11. A. Jabbarzadeh, J. D. Atkinson, R. I. Tanner, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 1997, 69, 169.
12. F. Ñ. Cogswell, *J. of Non-Newtonian Fluid Mech.*, 1997, 2, 37.
13. K. Migler, C. Lavallie, C. Gettinger, M. Dillon, S. Woods, *J. Rheol.*, 2001, 45, 565.

NANOPARTÍCULAS DE REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS DE POLI(ACRILAMIDA)/POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) PREPARADAS VIA MICROEMULSIÓN INVERSA

J. G. Torres-Rendón¹, J. C. Sánchez-Díaz¹, P. Ortega-Gudiño¹, J. E. Puig-Arévalo¹

Departamento de Ingeniería Química—CUCEI, Universidad de Guadalajara, Bulevar Marcelino García Barragán No. 1451, Guadalajara, Jalisco 44430, México- puig_jorge@hotmail.com

RESUMEN: Nanopartículas de redes poliméricas interpenetradas (IPN por sus siglas en inglés *Interpenetrating Polymer Networks*) de acrilamida/ácido acrílico fueron preparadas mediante polimerización por microemulsión inversa. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) fue utilizada para examinar la estructura molecular de las nanopartículas obtenidas. La morfología esférica de las nanopartículas fue confirmada utilizando microscopía de fuerza atómica. Mediante la técnica de dispersión de luz cuasielástica se midió el tamaño de la partícula (~20 nm de diámetro) y se examinó la respuesta de hinchamiento a diferentes temperaturas. El hinchamiento de las nanopartículas IPN es sensible a variaciones de temperatura.

Introducción

Partículas poliméricas sensibles a las condiciones que lo rodean, tales como el pH,¹⁻³ presión osmótica,⁴⁻⁶ y temperatura,⁷⁻¹⁰ han recibido una creciente atención en recientes años para aplicaciones en una amplia variedad de áreas, incluyendo la liberación controlada de fármacos.¹¹⁻¹⁷ Bajo ciertas condiciones, este tipo de redes poliméricas sensibles a estímulos externos existen en un estado colapsado donde la difusión o liberación de un agente encapsulado es limitado o contenido por pequeños espacios o “mallas” en el polímero que comprimen el fármaco. Sin embargo, por la activación o cambio de un factor específico en los alrededores, estas partículas hinchan, incrementando el tamaño de su “malla” permitiendo la liberación del agente encapsulado.

Recientemente, se le ha dado una considerable atención a un nuevo tipo de polímero termosensible conocidos como redes poliméricas interpenetradas (IPNs).¹⁸⁻²² Las IPNs se conforman de dos o más redes poliméricas que no están químicamente entrecruzadas una con la otra, pero si están interpenetradas o físicamente enredadas una dentro de la otra de tal manera que no pueden ser separadas. Dentro del campo de los hidrogeles poliméricos, existen dos tipos generales: aquellos que exhiben un comportamiento inverso de hinchamiento o colapso cuando es sometido a calentamiento (partículas de poli(*N*-isopropilacrilamida)²³ y aquellos que exhiben un comportamiento positivo de hinchamiento en respuesta de un incremento en la temperatura, (partículas de poli(ácido acrílico)). Otra subcategoría de este último tipo son aquellos que exhiben un volumen de transición muy marcada en un rango muy estrecho de temperaturas, usualmente relacionada a la temperatura crítica superior de solución (por sus siglas en inglés UCST) del polímero. Cuando una estructura polimérica muestra sensibilidad positiva a la temperatura se dice que tiene un comportamiento tipo UCST. Este comportamiento lo exhiben pocos sistemas, siendo uno de estos las nanopartículas de IPN formadas de poli(ácido acrílico) (PAA) y poli(acrilamida) (PAAm), las cuales han sido obtenidas anteriormente mediante la polimerización en emulsión.²⁴ El objetivo de este trabajo fue sintetizar nanopartículas IPN

de poliacrilamida y poli(ácido acrílico) vía microemulsión inversa, así como caracterizar la morfología, estructura molecular y su comportamiento de hinchamiento a diferentes temperaturas.

Sección Experimental

Los sistemas IPN son típicamente preparados usando un método de síntesis donde una red, en este caso la red de poliacrilamida, se polimeriza en ausencia de la segunda red. Esta red completamente formada es entonces impregnada con los materiales precursores usados para formar la segunda red, en este caso poli(ácido acrílico), esto asegura la interpenetración y el entrecruzamiento físico de las dos redes cuando se polimeriza la segunda red.

Para el primer paso de la síntesis, la solución de la microemulsión inversa consistirá en tolueno como fase continua, Sodio bis(2-etilhexil)sulfosucionato (AOT) como agente tensoactivo y una fase acuosa. En un experimento típico de polimerización en microemulsión inversa, un matraz de triple cuello y fondo redondo sumergido en un baño a 60°C, equipado con un condensador, línea de purga de nitrógeno y un agitador magnético, será primero cargado con el volumen total de tolueno y AOT que se utilizarán para la polimerización. El AOT se disolverá por agitación. Después de la homogenización, se añadirán el iniciador 2,2'-Azobis(isobutironitrilo) (AIBN) y la mitad del total de la solución acuosa que consta de acrilamida con N,N-metilen-bis-acrilamida (NMBA) como agente entrecruzante y se dejará reaccionar aproximadamente por 2 horas. Para el segundo paso de la síntesis, una vez transcurridas las 2 horas, se añadirá otra cantidad de iniciador AIBN y la otra mitad de la fase acuosa, que consiste en entrecruzante NMBA y monómero de ácido acrílico. Nanopartículas entrecruzadas de PAAm fueron también hechas utilizando el mismo sistema vía microemulsión inversa para obtener las partículas IPN con la diferencia de que no se le añadió el segundo paso.

Para conocer la estructura molecular de nanopartículas obtenidas de IPN y PAAm se utilizó el equipo Perkin Elmer precisely Spectrum One que usa la técnica FT-IR. La preparación de las muestras fue la siguiente: a muestras de los lotes obtenidos, se les adicionó metanol en exceso para precipitar las partículas y se removió la fase del tolueno mediante evaporación. Después, se efectuó una diálisis a dichas muestras durante una semana para remover el agente tensoactivo. Ya obtenido el polímero limpio, una pequeña muestra seca fue analizada en el equipo.

El tamaño de las nanopartículas IPN y PAAm, así como sus respectivos comportamientos a diferentes temperaturas fueron obtenidos en un equipo Zetasizer nano series de Malvern Instruments que utiliza la técnica de dispersión de luz cuasielástica. Las nanopartículas a utilizar en esta etapa fueron precipitadas y limpiadas con el mismo método descrito arriba, con la diferencia de que las partículas fueron luego re-suspendidas en agua bi-distilada con el fin de observar el comportamiento de hinchamiento de las partículas en el equilibrio.

La morfología de los IPN obtenidos fue observada en un microscopio de fuerza atómica a películas formadas procedentes de muestras de los lotes obtenidos, después

fueron diluidas con tolueno para lograr una mayor separación de las nanopartículas en la imagen.

Resultados

Se han demostrado anteriormente que la relación de unidades repetitivas de acrilamida con ácido acrílico en la estructura final del IPN es fundamental para que el material posea mejores propiedades termosensible.²⁵ Específicamente, la habilidad de obtener una transición muy marcada así como un gran cambio de volumen del estado colapsado al hinchado depende de que tanto la relación de unidades repetitivas monoméricas se aleje de la situación ideal molar 1:1 en la estructura IPN final.²⁹⁻³⁰ Se ha reportado anteriormente que en la primera etapa de la síntesis de IPN prácticamente se completa la formación de la porción de poliacrilamida de la reacción ya que alcanza un 94.52 por ciento de conversión. También, anteriormente se ha reportado que la adición de entrecruzante no afecta la conversión de la poliacrilamida o del ácido acrílico.²⁴

La estructura molecular de las nanopartículas de IPN fue investigada utilizando FT-IR. La Figura 1 muestra el espectro de nanopartículas IPN de PAAm/PAA. El análisis de los espectros se hizo basado en otras publicaciones donde desglosan las estructuras presentes en las bandas de espectros de poliacrilamida y poli(ácido acrílico).²⁴

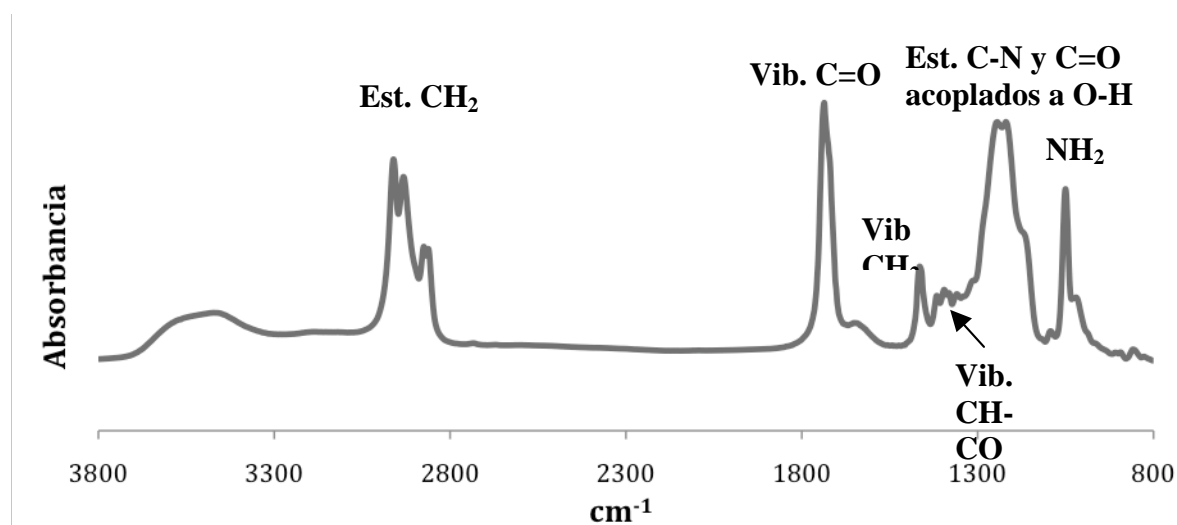


Figura 1- Espectro FT-IR de nanopartículas IPN de PAAm/PAA

Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) fue utilizada para examinar la morfología y superficie de las partículas (Figura 2).

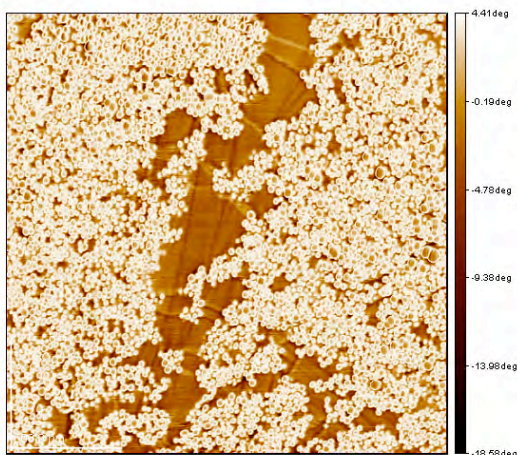


Figura 2. Nanopartículas IPN preparadas mediante polimerización por microemulsión inversa

Las partículas muestran una polidispersidad muy baja y un tamaño de diámetro promedio aproximado de 20 nm el cual fue confirmado mediante el análisis por dispersión de luz de las partículas en la microemulsión.

Para el estudio del hinchamiento, la técnica de dispersión de luz fue utilizada para examinar el efecto de la temperatura sobre el hinchamiento en nanopartículas IPN y compararlas con aquellas de PAAm obtenidas de la primera etapa. En la Figura 3 se muestra los tamaños de partículas de las partículas IPN y PAAm. De la gráfica puede verse claramente el comportamiento tipo UCST de las IPN al aumentar la temperatura y el contraste con las partículas de PAAm que no cambian al aumentar la temperatura. En la Figura 4 se muestra el cambio volumen de hinchamiento relativo (por sus siglas en inglés RSV) de nanopartículas IPN y de poliacrilamida. La RSV esta definida como el volumen promedio de las partículas hinchadas a una temperatura especifica sobre el volumen promedio de las partículas colapsadas, donde el volumen colapsado es simplemente el volumen promedio de las partículas en solución a 25°C. De esta gráfica se nota claramente que las nanopartículas de IPN alcanzan un RSV mayor a las partículas de poliacrilamida obtenidas de la primera etapa cuando la temperatura esta por encima de los 40°C. El hecho de que los RSV del IPN sean menores a los de PAAm debajo de los 40°C obedece a que los diámetros en estado colapsado de los IPN (20 nm) eran lógicamente mayores a los de PAAm (15 nm), que al tener diámetros mas pequeños se obtienen valores mayores de RSV.

El comportamiento de hinchamiento tipo UCST de las nanopartículas de PAAm/PAA IPN es debido su singular estructura y la presencia de complejos poliméricos formados por puentes de hidrogeno que se desarrollan entre las redes de PAA con las de PAAm. A bajas temperaturas las fuerzas de los puentes de hidrogeno dominan y mantienen las partículas en un estado colapsado; sin embargo, mientras la temperatura es aumentada, estos puentes se debilitan y como consecuencia el polímero es mas hidrofílico.²⁵ Estos dos efectos trabajan de forma conjunta y provocan que las partículas obtengan un comportamiento tipo UCST como es observado en estos materiales.

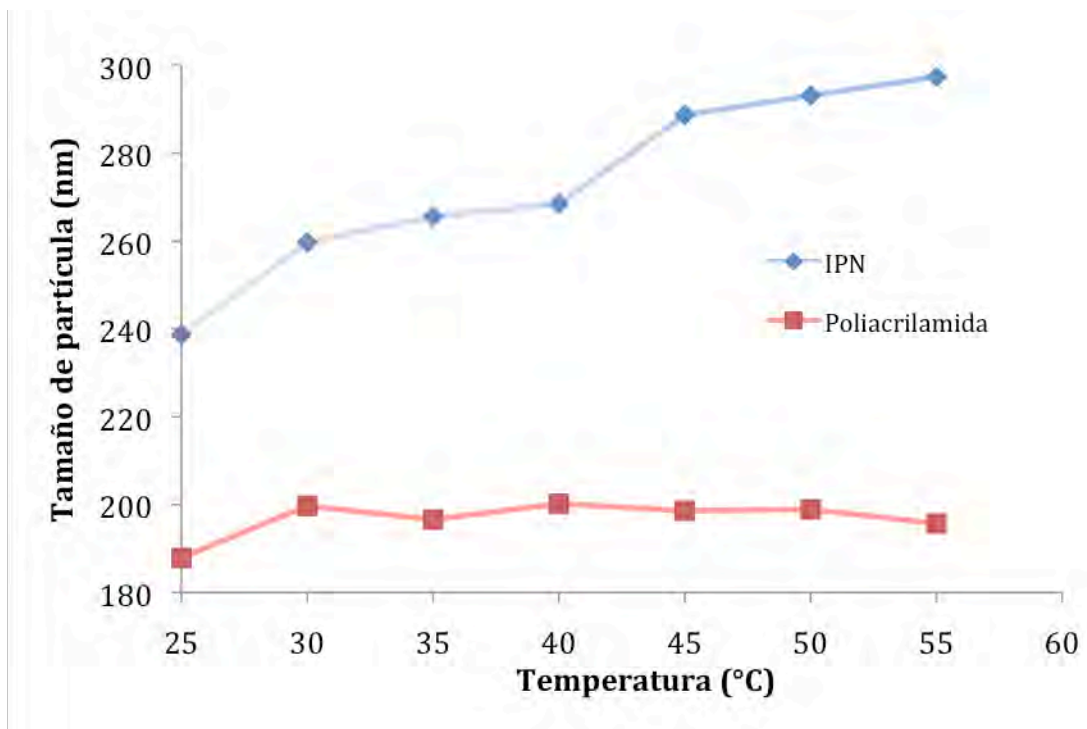


Figura 3. Tamaños de partículas redispersadas en agua a diferentes temperaturas (incrementos de 5°C).

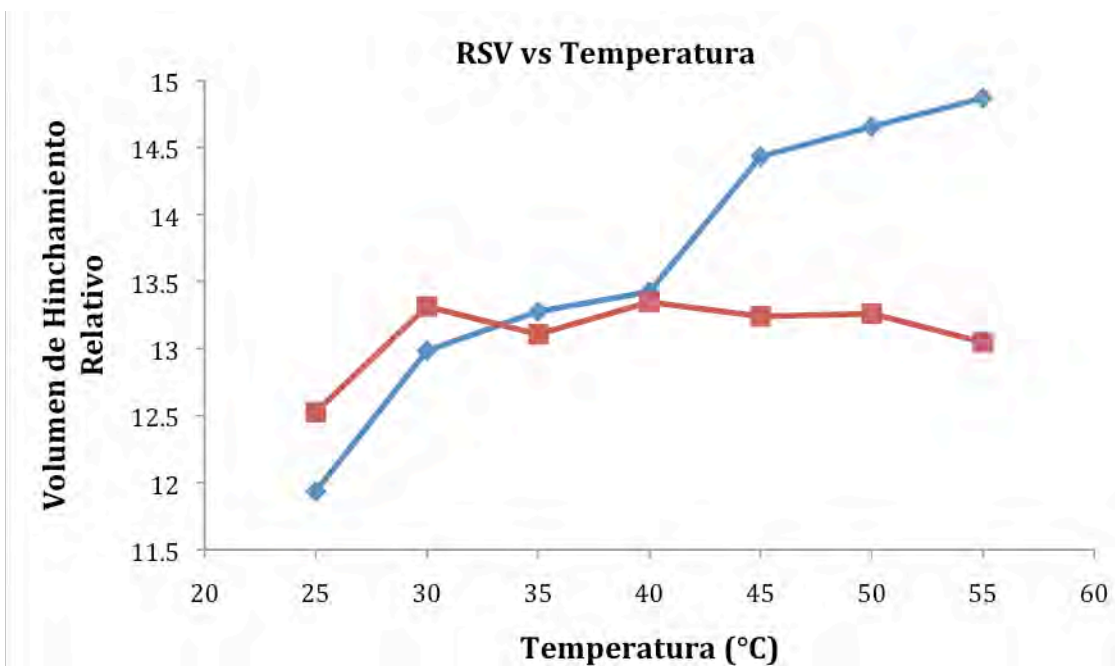


Figura 4. Volumen de hinchamiento relativo de nanopartículas IPN y homopolímero de PAAm.

Conclusiones

- Nanopartículas poliméricas termosensibles de redes poliméricas entrecruzadas de PAAm/PAA fueron sintetizadas con la técnica de polimerización por microemulsión inversa.
- Mediante Microscopía de Fuerza Atómica se confirmó la morfología esférica de las partículas así como su tamaño (20 nm).
- Dispersión de luz cuasielástica fue usada para confirmar el tamaño y la monodispersidad de la distribución de tamaños de las partículas poliméricas.
- FT-IR fue usado para confirmar la presencia de grupos funcionales de PAA y PAAm en la estructura final de las IPN.
- Se utilizó la dispersión de luz cuasielástica para confirmar el comportamiento UCST de las nanopartículas IPN y una mayor RSV en su estructura polimérica comparada con estructuras de homopolímero de PAAm de tamaño similar.

Referencias

1. J. B. Thomas; C. M. Creecy; J. W. McGinity; N. A. Peppas. *Polym. Bull.* (Berlin) 2006, 57, 11-20.
2. M. Morishita; M. Goto; K. Takayama; N. A. Peppas. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 2006, 16, 19-24.
3. E. Oral; N. A. Peppas. *J. Biomed. Mater. Res.* 2004, 68A, 439-447
4. A. R. Khare; N. A. Peppas. *Biomaterials* 1995, 16, 559-567.
5. P. L. Catellani; P. Colombo; N. A. Peppas; P. Santi; R. Bettini. *J. Pharm. Sci.* 1998, 87, 726-731.
6. A. Brunner; K. Mader; A. Gopferich. *Pharm. Res.* 1999, 16, 847-853.
7. L. E. Bromberg; E. S. Ron. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 1998, 31, 197-221.
8. J. Zhang; N. A. Peppas. *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* 2002, 13, 511-525.
9. S. K. Vakkalanka; C. S. Brazel; N. A. Peppas. *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* 1996, 8, 119-129.
10. C. S. Brazel; N. A. Peppas. *J. Controlled Release* 1996, 39, 57-64.
11. B. Jeong; S. W. Kim; Y. H. Bae. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2002, 54, 37-51.
12. S. W. Kim; Y. H. Bae; T. Okano. *Pharm. Res.* 1992, 9, 283-290.
13. Y. Qiu; K. Park. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2001, 53, 321-339.
14. R. Langer; N. A. Peppas. *AIChE J.* 2003, 49, 2990-3006.
15. M. E. Byrne; K. Park; N. A. Peppas. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2002, 54, 149-161.
16. B. Kim; N. A. Peppas. *Int. J. Pharm.* 2003, 266, 29-37.
17. N. A. Peppas; W. Leobandung. *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* 2004, 15, 125-144.
18. Y. Y. Liu; J. Lu; Y. H. Shao. *Macromol. Biosci.* 2006, 6, 452-458.
19. J. Shi; N. M. Alves; J. E. Mano. *Macromol. Biosci.* 2006, 6, 358-363.
20. W. Wu; W. J. Li; L. Q. Wang; K. H. Tu; W. L. Sun. *Polym. Int.* 2006, 55, 513-519.
21. M. R. Guilherme; G. M. Campese; E. Radovanovic; A. F. Rubira; E. B. Tambourgi; E. C. Muniz. *J. Membr. Sci.* 2006, 275, 187-194.
22. X. C. Xiao; R. X. Zhuo; J. Xu; L.G. Chen. *Eur. Polym. J.* 2006, 42, 473-478.
23. R. Pelton. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2000, 85, 1-33.

24. D. E. Owens III, Y. Jian, J. E. Fang, B. V. Slaughter, Y. H. Chen, and N. A. Peppas, *Macromolecules*, 2007, 40, 7306-7310.
25. T. Okano, T. *AdV. Polym. Sci.* 1993, 110, 179-197.
26. C. Daubresse; C. Grandfils; R. Jerome; P. Teyssie. *Colloid Polym. Sci.* 1996, 274, 482-489.
27. C. Daubresse; C. Grandfils; R. Jerome; P. Teyssie. *J. Colloid Interface Sci.* 1994, 168, 222-229.
28. P. Bouillot; B. Vincent. *Colloid Polym. Sci.* 2000, 278, 74-79.
29. H. Katono; A. Maruyama; K. Sanui; N. Ogata; T. Okano; Y. Sakurai. *J. Controlled Release* 1991, 16, 215-227.
30. T. Aoki; M. Kawashima; H. Katono; K. Sanui; N. Ogata; T. Okano; Y. Sakurai. *Macromolecules* 1994, 27, 947-952.

PREDICCIÓN DE LA DISIPACIÓN VISCOSA Y CAIDA DE PRESIÓN EN UNA GEOMETRÍA CONTRACCIÓN-EXPANSIÓN USANDO DINAMICA MOLECULAR DE NO EQUILIBRIO.

J. Castillo-Tejas¹, A. Rojas-Morales², J. F. J. Alvarado² y O. Manero³

¹Universidad Autónoma de Tlaxcala, Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología, Calzada Apizaquito S/N, Apizaco, Tlaxcala, 90300, México, j_castillo_tejas@hotmail.com; ²Instituto Tecnológico de Celaya, javier@iqcelaya.itc.mx; ³Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, manero@servidor.unam.mx

Resumen – En este trabajo se utiliza la dinámica molecular de no equilibrio para generar el flujo de moléculas de cadena lineal (modelo monómero-resorte con potencial FENE) a través de una contracción-expansión 4:1:4. Las ecuaciones de movimiento que describen el flujo se resuelven con un integrador de pasos múltiples acoplado a una dinámica de Nosé-Hoover, la cual permite mantener constante la temperatura del sistema. En esta investigación se demuestra que la energía removida por el termostato es, como una primera aproximación, equivalente a la disipación viscosa a través de la geometría. Asimismo, la caída de presión que experimenta el fluido polimérico esta relacionada con la energía que remueve el termostato y por lo tanto, con la disipación viscosa. La deformación molecular que experimenta el fluido polimérico y la evolución del esfuerzo a lo largo de la contracción describen una trayectoria distinta en la expansión originando ciclos de histéresis. El área encerrada por dichos ciclos esta relacionada con la disipación viscosa.

Introducción

La técnica de dinámica molecular ha sido empleada para estudiar las propiedades de transporte y estructurales de sistemas formado por moléculas complejas como son los polímeros [1-7]. Una de las ventajas de esta técnica es que permite establecer una conexión entre el comportamiento microscópico y el macroscópico. Por otro lado, uno de los principales problemas en mecánica de fluidos es la predicción de la rapidez de disipación y su relación con la caída de presión, en trayectorias de flujo que involucran cambios abruptos en la geometría y fluidos complejos. En particular, el flujo de fluidos viscoelásticos a través de geometrías en contracción, contracción-expansión ha sido ampliamente estudiado [8-14]. Se ha observado experimentalmente en este tipo de geometrías, que un fluido viscoelástico experimenta un exceso en la caída de presión que no se observa en fluidos Newtonianos, de viscosidad similar. El objetivo principal del presente trabajo es demostrar que la disipación viscosa que experimenta un fluido está relacionada con la rapidez de remoción de energía por el termostato, en trayectorias de flujo que involucren cambios abruptos en la geometría.

Fundamento Teórico

En flujo Poiseuille, el movimiento del fluido es generado por la aplicación de un gradiente de presión [15]. Sin embargo, en dinámica molecular, el movimiento es generado por la aplicación de un campo externo de fuerza F_e [16, 17]. La simulación de un flujo Poiseuille requiere que el movimiento del fluido sea descrito por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \quad (1)$$

$$\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} + \frac{F_e}{m_i} \mathbf{i} - V_\xi \mathbf{v}_i \quad (2)$$

$$\frac{d\xi}{dt} = V_\xi \quad (3)$$

$$\frac{dV_\xi}{dt} = \frac{1}{Q_s} \left[\sum_i m_i v_i^2 - \frac{L_s}{\beta} \right] \quad (4)$$

donde, \mathbf{r}_i es la coordenada de posición de la partícula i , \mathbf{v}_i es el vector de velocidad de laboratorio de cada partícula, es decir, la suma de la velocidad peculiar y de corriente. Finalmente, \mathbf{F}_i es la fuerza que actúa sobre la partícula de masa m_i . Es importante mencionar, que la velocidad peculiar es aquella que se obtiene en condiciones de equilibrio o en ausencia de perturbaciones externas (de flujo). Acorde con la geometría en estudio (Ver Figura 1), las componentes de la velocidad en x y z son afectadas por la fuerza externa impuesta F_e , por lo tanto, únicamente la componente y del vector de velocidad desarrolla una velocidad peculiar.

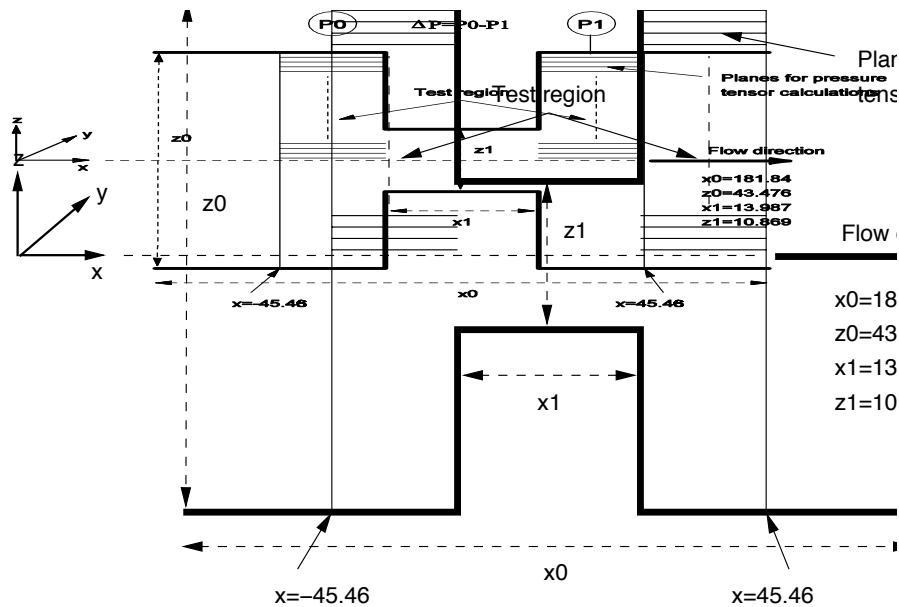


Figura 1. Representación esquemática de la contracción-expansión 4:1:4.

El movimiento del fluido genera calentamiento viscoso que requiere ser removido del sistema. Por lo anterior, un termostato [18] es utilizado para mantener constante la temperatura del sistema. Acorde con las Ecuaciones 3 y 4, las variables dinámicas del termostato ξ y V_ξ son la coordenada de posición y velocidad, respectivamente, y Q_s su masa asociada. Finalmente, L_s son los grados de libertad del sistema y β es recíproco de la temperatura reducida.

En este trabajo, es importante obtener la energía que remueve el termostato, a partir de sus variables dinámicas. La fuerza que se requiere para mantener la temperatura constante esta relacionada con el tercer término del lado derecho de la Ecuación 2, la cual, expresada como un gradiente del potencial queda como:

$$\frac{d}{d\mathbf{r}_i} U_{NH_i} = V_\xi m_i \mathbf{v}_i \quad (5)$$

donde U_{NH_i} es la energía removida por el termostato para la partícula i . La ecuación 5 es derivada con respecto al tiempo para obtener:

$$\frac{dU_{NH_i}}{dt} = V_\xi m_i v_i^2 \quad (6)$$

Con base en la formulación del operador Liouville y usando la propiedad explicita de cualquier operador de la forma $e^{c\partial/\partial q}$ tal que $e^{c\partial/\partial q} f(q) = f(q+c)$, la Ecuación 6 es integrada para obtener:

$$U_{NH_i} \rightarrow U_{NH_i} + \frac{\Delta t}{2} m_i V_\xi v_i^2 \quad (7)$$

La Ecuación 7 permite estimar la evolución, respecto al tiempo, de la energía removida por el termostato para cada partícula del sistema. Por lo tanto, la energía removida en todo el sistema será la suma de todas las contribuciones individuales, tal que, $U_{NH} = \sum_i U_{NH_i}$.

Finalmente, la rapidez de remoción de energía será:

$$\frac{\Delta U_{NH}}{\Delta t} = \frac{\langle U_{NH}|_{t+\Delta t} - U_{NH}|_t \rangle}{\Delta t} \quad (8)$$

La importancia de la Ecuación 8 radica en el hecho de que a partir de ella se puede estimar la disipación viscosa E_v del sistema. En sistemas de flujo, la disipación viscosa está dada por $E_v = -\int \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} dV$, donde $\boldsymbol{\tau}$ es el tensor de esfuerzo viscoso y $\nabla \mathbf{v}$ el gradiente de velocidad. Para geometrías contracción, o contracción-expansión es complicado estimar el gradiente de velocidad y el campo de esfuerzo para fluidos no-Newtonianos. Con base a que el campo de esfuerzo es el mismo corriente arriba y corriente abajo de la contracción, Szabo y col. [19] establecieron que la rapidez de disipación esta relacionada a la caída de presión, tal que,

$$E_v = \Delta P Q \quad (9)$$

donde Q es el flujo volumétrico. La Ecuación 9 se utilizará para establecer la relación entre la rapidez de disipación y de remoción de energía por el termostato.

Resultados y Discusión

Los sistemas en estudio están formados por moléculas de cadena lineal, el cual, consta de 1666 cadenas, cada una de 13 monómeros de tamaño σ , tal que, el tamaño del sistema N

es de 21658. El modelo de interacción molecular para las cadenas lineales es el mismo que el utilizado en trabajos previos [20]. Para obtener el comportamiento reológico del sistema, se realizaron simulaciones de flujo de corte simple [17]. El sistema formado por moléculas lineales exhibe un comportamiento no-Newtoniano evidenciado por un adelgazamiento viscoso con una pendiente de -0.39 y diferencia, en los esfuerzos normales, distinta de cero. También presenta un tiempo de relajación λ de 17.51 obtenido a partir de la relación $\lambda = \Psi_{1,0} / 2\eta_0$, donde $\Psi_{1,0}$ es el primer coeficiente de esfuerzos normales y η_0 es la viscosidad de corte a tasa cero.

Los resultados de las simulaciones son expresados en términos de las siguientes cantidades reducidas: distancia $r_{ij}^* = r_{ij} / \sigma$, densidad $\rho^* = \rho \sigma^3$, temperatura $T^* = k_B T / \varepsilon$, tiempo $t = t / (\sigma \sqrt{m / \varepsilon})$ y presión $p^* = p \sigma^3 / \varepsilon$. Por simplicidad, a partir de aquí los resultados son expresados en unidades reducidas pero sin el asterisco. Las simulaciones se realizan a temperatura de 4.0 y densidad de 0.84, y los valores de σ , ε y m se fijan en uno. Para simular el flujo a través de la geometría, las partículas son confinadas como se muestra en la Figura 1. Note que la región de medición esta limitada al intervalo $-45.46 \leq x \leq 45.46$ y que la fuerza externa es aplicada a cada partícula ubicada en $-90.92 \leq x \leq -79.55$. El concepto de condición de frontera periódica y de mínima imagen es aplicado en la dirección de flujo y de la vorticidad, x y y , respectivamente.

La presión en la región de medición esta dada por la componente P_{zz} del tensor de presión. Está componente es estimada por el método de planos MOP [16, 21],

$$P_{zz}(z) = \frac{1}{A} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{P_{zi} P_{zi}}{m_i} \delta(z - z_i) \right\rangle + \frac{1}{2A} \left\langle \sum_{i=1}^N F_{zi} \text{sgn}(z_i - z) \right\rangle \quad (10)$$

La caída de presión a través de la contracción esta dada por $\Delta P = P_0 - P_1$, donde P_0 y P_1 es la presión corriente arriba y abajo de la contracción, respectivamente. Ambas presiones están dadas por la componente P_{zz} del tensor de presión, evaluada en la pared. En este trabajo se demuestra que la rapidez de disipación (Ecuación 9) es igual a la rapidez de remoción de energía, como una primera aproximación.

El perfil de presión se obtiene a partir de la Ecuación 10 y evaluando P_{zz} en 100 planos $x - y$ colocados desde la línea central de confinamiento y hasta la pared, antes y después de la contracción. En la Figura 2 se muestra la componente P_{zz} del tensor de presión como una función de la coordenada z y del número de Deborah. Antes de la contracción, el fluido viscoelástico exhibe un incremento en P_{zz} cuando se incrementa el número de Deborah, es decir, la elasticidad del sistema. Lo anterior puede estar asociado al incremento en las colisiones moleculares en la dirección del gradiente que experimenta el fluido antes de ingresar a la contracción. Después de la contracción, P_{zz} disminuye cuando la elasticidad del sistema aumenta. Para las variaciones mostradas en el número de Deborah (elasticidad del sistema), el sistema exhibe cambios significativos en la presión. En la Figura 3 se presenta la rapidez de disipación y de remoción de energía, ésta última evaluada en la región de medición $\Delta U_{NH_y} / \Delta t$ y en todo el dominio de simulación $\Delta U_{NH}^{total} / \Delta t$, como una función de la velocidad promedio $\langle v \rangle$. Con base en el comportamiento

mostrado en la figura se puede establecer que la energía removida por el termostato es equivalente, en una primera aproximación, a la disipación viscosa (dada por la Ecuación 9) en geometrías contracción, o contracción-expansión.

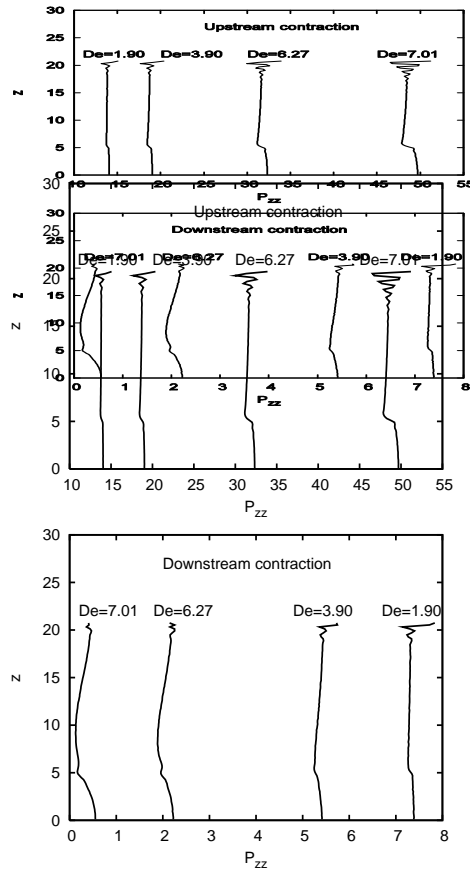


Figura 2. Perfil de presión antes y después de la contracción como una función del número de Deborah.

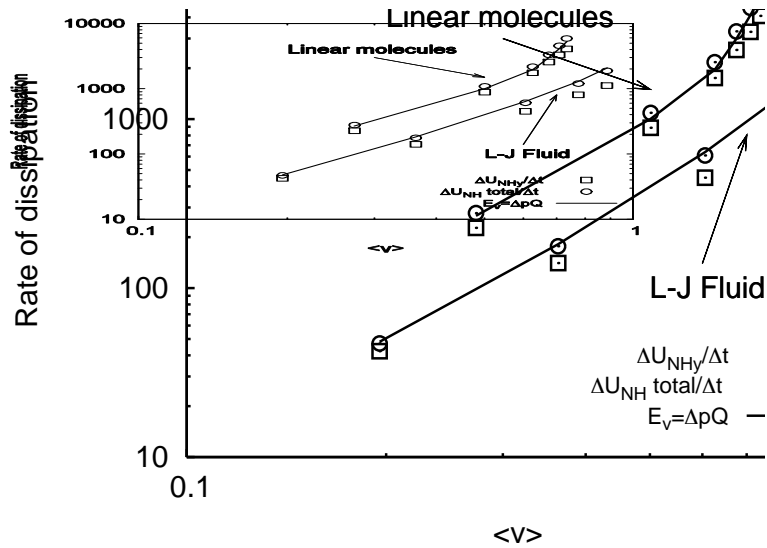


Figura 3. Rapidez de disipación y remoción de energía como una función del número de Deborah.

Conclusiones

En este trabajo se demuestra la equivalencia entre la rapidez de remoción de energía del termostato y la rapidez de disipación viscosa, que experimenta un fluido viscoelástico a través de una contracción, o contracción-expansión. Esta equivalencia puede ser útil en el entendimiento de la relación entre la rapidez de disipación y las causas que originan el exceso en la caída de presión, a través de trayectorias de flujo que involucren cambios en el área transversal de la geometría.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico proporcionado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) a través del proyecto 83501.

Referencias

1. A. Jabbarzadeh; J. Atkinson; R. Tanner *Macromolecules* 2003, **36**, 5020.
2. L. Kioupis; E. Maginn, *J. Phys. Chem. B* 2000, **104**, 7774.
3. J. Moore; S. Cui; H. Cochran; P. Cummings, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 2000, **93**, 83.
4. J. Moore; S. Cui; H. Cochran; P. Cummings, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 2000, **93**, 101.
5. M. Kröger; W. Loose; S. Hess, *J. Rheol.* 1993, **37**, 1057.
6. Z. Xu; J. de Pablo; S. Kim, *J. Chem. Phys.* 1995, **102**, 5836.
7. Z. Xu; R. Khare; J. de Pablo; S. Kim, *J. Chem. Phys.* 1997, **106**, 8285.
8. P. S. Doyle; E. S. G. Shaqfeh; G. H. McKinley; S. H. Spiegelberg, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 1998, **76**, 79.
9. G. Lielens; P. Halin; I. Jaumain; R. Keunings; V. Legat, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 1998, **76**, 249.
10. R. Sizaire; G. Lielens; I. Jaumain; R. Keunings; V. Legat; *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 1999, **82**, 233.
11. J. P. Rothstein; G. H. McKinley, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 1999, **86**, 61.
12. J. P. Rothstein; G. H. McKinley, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 2001, **98**, 33.
13. J. P. Rothstein; G. H. McKinley, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 2002, **108**, 275.
14. J. P. Rothstein; G. H. McKinley, *J. Rheol.* 2002, **46**, 1419.
15. R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot. *Transport phenomena*, John Wiley & Sons, Inc., 2002.
16. B. Todd; D. Evans; P. Daivis, *Physical Review E* 1995, **52**, 1627.
17. D. Evans; G. Morriss, *Statistical Mechanics of Non-equilibrium Liquids*, Academic Press, New York, 1990.
18. S. Nose, *J. Chem. Phys.* 1984, **81**, 511.
19. P. Szabo; J. M. Rallison; E. J. Hinch, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 1997, **72**, 73.
20. J. Castillo-Tejas; J. F. J. Alvarado; G. González-Alatorre; G. Luna-Barcenas; I. C. Sanchez; R. Macias-Salinas; O. Manero, *J. Chem. Phys.* 2005, **123**, 054907.
21. F. Varnik; J. Baschnagel; K. Binder, *J. Chem. Phys.* 2000, **113**, 4444.

HOMOPOLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO Y METACRILATO DE METILO EN MASA, CONTROLADA POR AGENTE RAFT.

Luis E. Ortega-Rodríguez¹, Pedro R. García-Morán², Gabriel Jaramillo-Soto², Eduardo Vivaldo-Lima² y José A. Tenorio López¹

¹Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana. Coatzacoalcos Veracruz, México, tel. 9212115700 ext. 2, E-mail: ortegale@hotmail.com, alftenori@yahoo.com.

²Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F. México. E-mail pedrogarciamoran@yahoo.com.mx, jaramillo2000@hotmail.com, vivaldo@servido.unam.mx

RESUMEN: Se reportan los resultados del estudio experimental de la polimerización en masa del metacrilato de metilo (MMA) y estireno por RAFT, utilizando 2,2-azo-bis-isobutironitrilo (AIBN) como iniciador y ácido S-(tiobenzoil) tioglicólico como controlador. Se analizó el efecto de la relación inicial [RAFT]/[iniciador] sobre la rapidez de polimerización, pesos moleculares y polidispersidad, así como el efecto que tiene la temperatura sobre dichas respuestas. En la polimerización RAFT de MMA, el ácido S-(tiobenzoil) tioglicólico parece no tener efecto sobre el comportamiento de la reacción al ser empleado como agente controlador, ya que el perfil de conversión contra tiempo es prácticamente el mismo con y sin él. Los perfiles de pesos moleculares promedio no muestran un crecimiento lineal conforme la conversión se incrementa y se obtienen valores altos de polidispersidad. Para la polimerización RAFT de estireno, el ácido S-(tiobenzoil) tioglicólico sí mostró cierto carácter controlado/"viviente". Al aumentar el valor de la relación inicial [RAFT]/[Iniciador], con concentración de iniciador constante, se observa que la rapidez de polimerización se hace más lenta. Además, los perfiles de pesos moleculares promedio contra conversión crecen con cierto grado de linealidad.

Introducción

La polimerización por radicales libres se ha convertido en la más utilizada a nivel industrial para la obtención de polímeros con alto peso molecular. Más del 70% de los polímeros vinílicos y alrededor del 50% de todos los plásticos son sintetizados por esta vía. La versatilidad de esta técnica consiste en su tolerancia a la presencia de impurezas, además de ser aplicable a una gran variedad de monómeros con diversos grupos funcionales, incluidos (meta) acrilatos, (meta) acrilamidas, acrilonitrilos, estireno, dienos y monómeros vinílicos. Además es compatible a varias condiciones de reacción (por ejemplo, puede efectuarse en masa, solución, emulsión, mini-emulsión y suspensión) y es fácil de implementar y de bajo costo comparada con otras tecnologías. Al lado de dichas ventajas la polimerización radicalica convencional presenta el grave inconveniente de no ofrecer control sobre las etapas individuales de la reacción (iniciación, propagación, terminación o transferencia), es decir, sobre la estructura primaria de los polímeros (peso molecular, polidispersidad, grupos finales). Es por esto que en los últimos años ha surgido la denominada polimerización controlada/"viviente" en la que no existen procesos de terminación ni de transferencia, de manera que las cadenas crecen a la misma velocidad y, por lo tanto, el peso molecular viene determinado por la relación entre el monómero y el iniciador empleado. La consecuencia es una polidispersidad pequeña, cercana a la unidad ^[1].

Hay que decir, sin embargo, que la polimerización radicalica controlada/"viviente" solo tiene lugar en condiciones ideales; en los procesos reales se dan reacciones de terminación y transferencia que, no obstante, hay que tratar de minimizar si es que se requiere conservar las ventajas que inicialmente presenta la reacción controlada/"viviente". A tal fin se necesita mantener una baja concentración de radicales en crecimiento y el procedimiento

para conseguirlo es hacer que las especies “activas” pasen a ser “dormidas” de una manera reversible y rápida, de forma que todas las cadenas crezcan a la misma velocidad [2].

El proceso RAFT es la metodología mas reciente por radicales libres controlada/viviente, que ha revolucionado la polimerización de radicales libres. En 1998 esta polimerización fue implementada por un equipo de varios investigadores de CSIRO en Melbourne, Australia. Las características esenciales de la polimerización RAFT ideal puede resumirse como:

- Se puede realizar simplemente añadiendo una cantidad de un agente RAFT elegido adecuadamente a la polimerización radicalica convencional. Usualmente los mismos monómeros, iniciadores y temperaturas pueden ser utilizados.
- La polimerización RAFT posee las características generalmente asociadas con la polimerización viviente. Esencialmente, al comienzo de la polimerización, las cadenas comienzan el crecimiento y continúan creciendo hasta que se consume el monómero. El peso molecular aumenta linealmente con a conversión.
- Son alcanzables distribuciones estrechas de peso molecular [3].

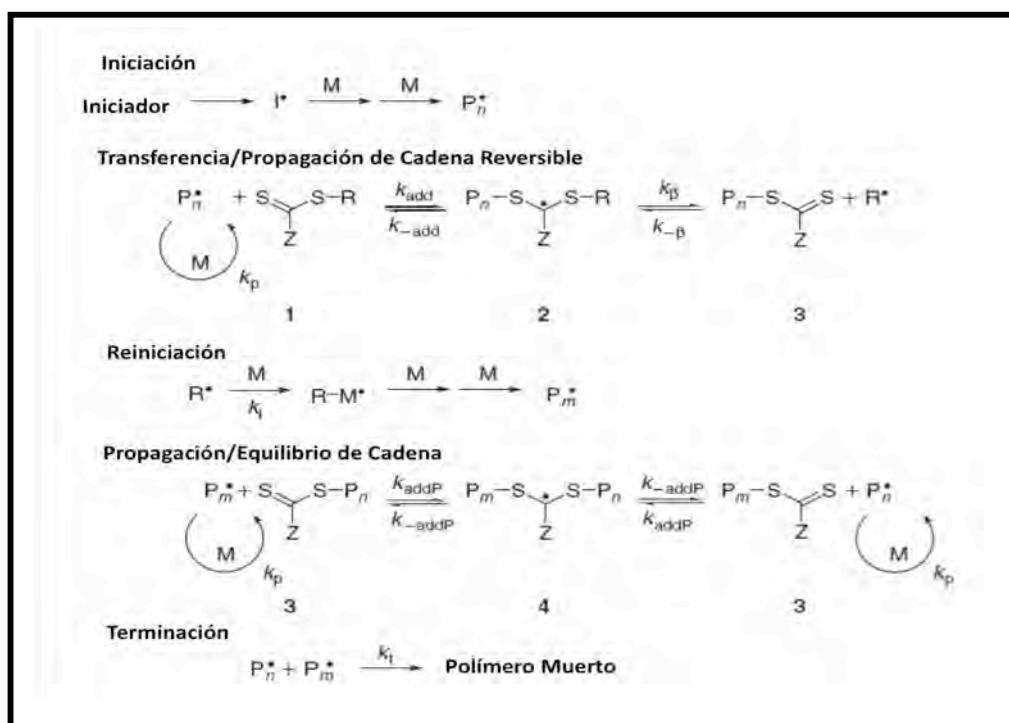


Figura 1. Mecanismo General de la Polimerización Radicalica Controlada/Viviente vía RAFT

Se han reportado una gran variedad de agentes RAFT del tipo ditiocarbonylo. Muchos artículos han mostrado que un amplio número de estos compuestos pueden ser usados, estos incluyen ciertos tritiocarbonylos, xantatos, ditiocarbonylos y otros. La eficiencia del controlador depende de las propiedades del grupo saliente R y del grupo Z, el cual puede activar o desactivar el doble enlace tiocarbonylo (estructura 1) y modificar la estabilidad de los radicales intermedios (estructura 2 y 4) de la figura 1.1 [3,4].

El objetivo de este trabajo fue el realizar un estudio sistemático de carácter sobre cinética y distribución de pesos moleculares en la homopolimerización radicalica controlada de metacrilato de metilo y estireno, usando ácido S-(tiobenzoil) tioglicólico como controlador vía polimerización por transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible, RAFT.

Sección experimental

Materiales. El iniciador utilizado en este sistema experimental fue el 2,2-azo-bis-isobutironitrilo (AIBN, Akzo Novel Chemicals) el cual fue purificado dos veces vía recristalización en metanol. El estireno (Sigma-Aldrich Reagent Plus 99% inhibido con 10-15 ppm de 4-terc-butyl catechol), fue lavado con una solución de NaOH al 5% w/w. Posteriormente se dejó secando, durante 12 horas, con sulfato de magnesio para quitar el agua que le haya quedado. El monómero fue filtrado y destilado a vacío a una temperatura de 23°C. El metacrilato de metilo (MMA) (Aldrich 99% inhibido con 10-100ppm monometil éter hidroquinona) fue purificado de manera similar al estireno. Ambos monómeros se mantuvieron en refrigeración. Respecto al Ácido S-(tiobenzoil) tioglicólico (Sigma-Aldrich) se consiguió comercialmente, fue ocupado sin purificación y/o modificación alguna.

Polimerización en masa. La mezcla de AIBN, Monómero y el Ácido S-(tiobenzoil) tioglicólico (ver tabla 1) fue llevada a cabo en tubos viales y se desgasificaron haciendo pasar una corriente de nitrógeno por tres minutos. Los tubos se sumergieron en un baño a temperatura controlada de (60, 80 y 100°C), los tubos son removidos a distintos tiempos en un intervalo de 24 horas. La reacción es detenida agregando unas gotas de solución de hidroquinona. El polímero se dejó secar, hasta obtener un peso constante

Tabla 1 Proporción RAFT/Iniciador utilizada en cada polimerización

Corrida	Monómero	Temperatura	RAFT/Iniciador	Corrida	Monómero	Temperatura	RAFT/Iniciador
1	MMA	80°C	0	7	estireno	80°C	0
2	MMA	80°C	1	8	estireno	80°C	0.5
3	MMA	80°C	3	9	estireno	80°C	1
4	MMA	80°C	5	10	estireno	80°C	1.5
5	MMA	60°C	1	11	estireno	60°C	1
6	MMA	100°C	1	12	estireno	100°C	1

Caracterización. El equipo utilizado para obtener el peso molecular (M_n , M_w) y polidispersidad (PDI), fue un cromatógrafo de permeación en gel (GPC), acoplado con un banco de cuatro columnas y tres detectores. Se utilizaron tres detectores: uno consistente en un arreglo de fotodiodos PDA 2996 de ultravioleta de la marca Waters, otro modelo de índice de refracción R1-2414 de Waters, y el tercero de viscosimetría capilar de Viscotek 260D. Los resultados obtenidos con el equipo de Waters fueron procesados mediante el programa Empower; y los datos obtenidos a través del equipo de Viscotek fueron

procesados con el software OmniSEC. La curva de calibración fue construida con estándares de poliestireno (Polymer Standar USA inc.).

Resultados y discusión

El peso molecular y los valores de polidispersidad en la homopolimerización del MMA obtenidos se muestran en la figura 2 y 3. En la figura 2 se puede observar que no hay un control en el crecimiento de las cadenas, ya que los pesos moleculares no crecen linealmente respecto a la conversión para ninguno de los casos estudiados, como habría de esperarse para un sistema de polimerización controlada. Por otra parte, la polidispersidad sugiere que una falta de carácter controlado, como se observa en la figura 3, ya que en los sistemas en los que se presenta un buen control sobre la polimerización, la polidispersidad presenta valores menores a 1.4 durante el transcurso de la reacción. Los resultados obtenidos sugieren que el agente RAFT utilizado no presenta control sobre el MMA, a las condiciones establecidas.

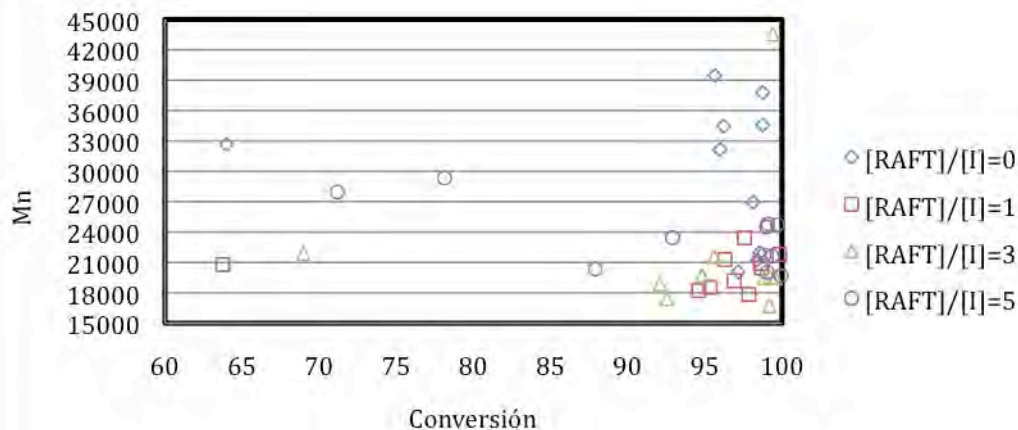


Figura 2. Efecto de la variación de la relación molar agente RAFT a iniciador en la polimerización vía RAFT de MMA sobre el peso molecular promedio en número en función de la conversión.

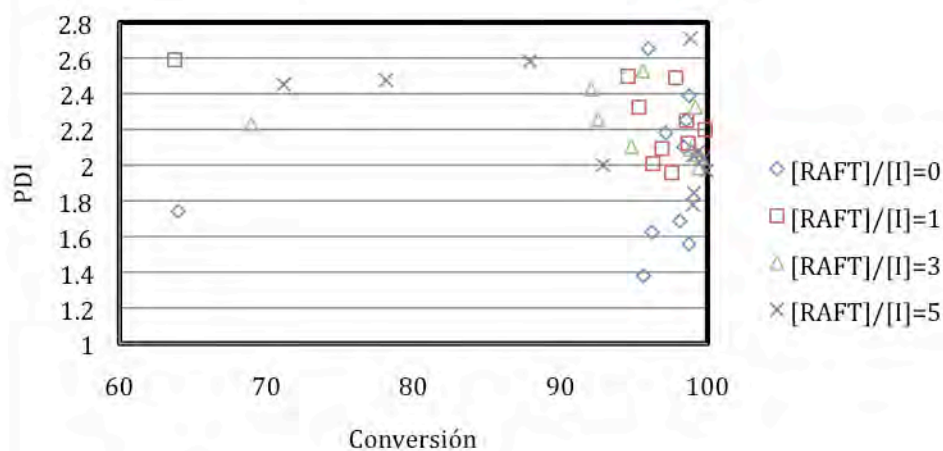


Figura 3. Efecto de la variación de la relación molar agente RAFT a iniciador en la polimerización vía RAFT de MMA sobre la polidispersidad en función de la conversión.

En la figura 4, se presenta una comparación del efecto de la variación de la relación $[RAFT]/[Iniciador]$ sobre la rapidez de polimerización para el estireno. Se observa que al aumentar la concentración inicial del agente controlador, respecto a la concentración inicial de iniciador (manteniendo constante la concentración inicial de iniciador para todos los casos analizados), la rapidez de polimerización se reduce, a diferencia de lo que se presentó para el caso del MMA, donde no se apreció variación alguna. Para sistemas de polimerización controlados, la disminución en la rapidez de polimerización se debe a que el agente controlador reduce la concentración de radicales activos o vivientes al ser desactivados reversiblemente, formando moléculas de polímero durmiente.

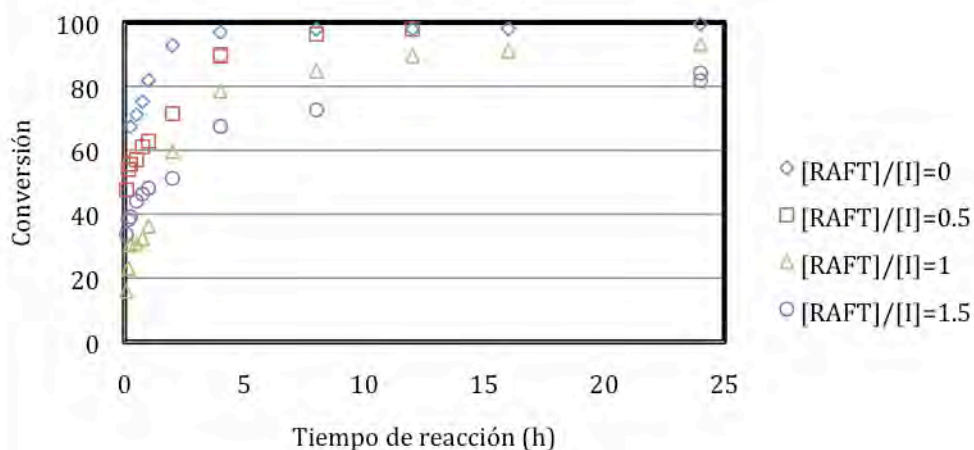


Figura 4.
Efecto de la variación

n de la relación molar agente RAFT a iniciador en la conversión para la polimerización vía RAFT de estireno a 80°C.

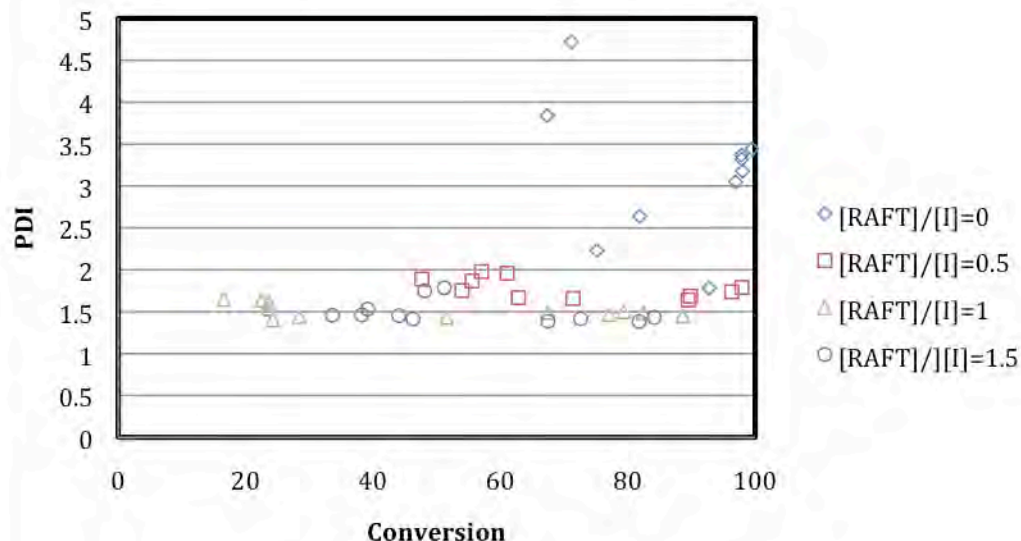


Figura 5. Efecto de la variación de la relación molar agente RAFT a iniciador en la polimerización vía RAFT de estireno sobre la polidispersidad en función de la conversión.

Los pesos moleculares del poliestireno crecen con cierto grado de linealidad respecto a la conversión, para los casos de polimerización con agente RAFT, a diferencia del caso de polimerización sin controlador, donde el crecimiento se da de forma dispersa. Los valores obtenidos para la polidispersidad mostrados en la figura 5, son un tanto altos, pero si se mantiene en un intervalo no mayor a 1.8 a diferencia de los valores obtenidos para la polimerización efectuada sin controlador.

Conclusiones

Para el caso de la polimerización RAFT de metacrilato de metilo, el ácido S-(tiobenzoil) tioglicólico parece no tener efecto sobre el comportamiento de la reacción al ser empleado como agente controlador, ya que el perfil de conversión contra tiempo a diferentes proporciones [RAFT]/[Iniciador] es prácticamente el mismo con y sin el empleo de éste, incluso a concentraciones elevadas del agente RAFT. Además, los perfiles de pesos moleculares promedio no muestran un crecimiento lineal conforme la conversión se incrementa y respecto a la polidispersidad son altas. Esto indica que el ácido S-(tiobenzoil) tioglicólico no proporciona carácter controlado/"vivo" cuando es empleado como agente RAFT durante la polimerización de metacrilato de metilo.

En la polimerización RAFT de estireno, a diferencia del caso del metacrilato de metilo, el ácido S-(tiobenzoil) tioglicólico si mostró cierto carácter controlado/"vivo". Al aumentar el valor de la relación [RAFT]/[Iniciador], manteniendo constante la concentración inicial de iniciador, se observa que la rapidez de polimerización se hace más lenta, como sería de esperarse, ya que al haber más agente controlador presente en el sistema, la concentración de radicales activos disminuye. Además, los perfiles de pesos moleculares promedio contra conversión crecen con cierto grado de linealidad. Para los casos con mayor concentración de agente RAFT, las polidispersidades fueron cercanas a 1.5, manteniendo esta tendencia durante la reacción. Por lo cual el ácido S-(tiobenzoil) tioglicólico es capaz de actuar como agente RAFT para la polimerización de estireno, con bajo carácter controlado/"vivo" para la reacción.

Agradecimientos

Al apoyo dado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT-proyecto CIAM U40259-Y), DGAPA-UNAM (Proyecto PAPIIT IN104107) y al Programa Integral de Fortalecimiento Institucional (PIFI/FCQ-UV 2009).

Referencia

1. G. Moad; E. Rizzardo; S. H. Thang *J. Chem.* 2005, 58, 379-410.
2. Marta Fernández-García, *Revista de Plásticos Modernos*, Vol. 84, N 555, Septiembre 2002.
3. Christopher Barner-Kowollik; *Handbook of RAFT Polymerization*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
4. J. S. Gabriel, Tesis de Doctorado, FQ-UNAM, 2009.

REOLOGIA LINEAL Y NO LINEAL DE MATERIALES COMPUESTOS DE (POLIPROPILENO/PPMA) Y CELULOSA DE AGAVE

V.V.A. Fernández^{1,*}, Y. Alaniz¹, C. Arrañaga¹, R.J. Sanjuán¹, G. Canché², F.J. Moscoso³

¹ Departamento de Ciencias Tecnológicas, Universidad de Guadalajara, Av. Universidad # 1115, Ocotlán Jalisco 47810, MÉXICO. Tel. (392) 9259400. *email:vladimir.fernandez@cuci.udg.mx

² Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY), Calle 43 No. 130, Col. Chuburná de Hidalgo, 97200 Mérida Yucatán, MEXICO.

³ Departamento de Química, Universidad de Guadalajara, Boul. M. García Barragán #1451, Guadalajara, Jal., 44430, MÉXICO Tel.13785900

En los últimos años, el uso de fibras naturales como reforzamiento de materiales compuestos ha sido ampliamente utilizado en polímeros termoplásticos. La gran cantidad de las investigaciones se centran en el uso de fibras de celulosa como reforzamiento de polímeros debido a que ofrece grandes ventajas, por ejemplo, es un abundante recurso renovable, tiene bajo costo, buena flexibilidad en el procesamiento, baja densidad, alta rigidez y esfuerzo, y además, es biodegradable. Los materiales compuestos reforzados con fibras consiguen una mejor resistencia a la fatiga, mejor rigidez y una mejor relación resistencia-peso. En este trabajo se reporta la reología lineal y no lineal de materiales compuestos espumados y sin espumar formados con una matriz de polipropileno (PP) injertado con anhídrido maleico (PPMA) como agente compatibilizante y fibra de celulosa extraída del agave *tequilana weber* var. azul como una función del contenido de celulosa en la matriz. Los resultados señalan que al incrementarse la cantidad de celulosa, aumentan las propiedades viscoelásticas del material (módulo elástico, viscoso y viscosidad de corte). Este incremento está relacionado con la interacción de las fibras de celulosa de agave con la matriz de PP aportando rigidez y elasticidad.

INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos (composites) constan de una fase continua llamada matriz y una discontinua que es un agente reforzante. Los materiales compuestos se fabrican con la aportación de dos o más materiales simples. En los últimos años, el uso de fibras naturales como reforzamiento de composites ha sido ampliamente utilizado en materiales termoplásticos y termoformados [1]. La gran cantidad de estas investigaciones es el uso potencial de fibras con base de celulosa como reforzamiento de polímeros, debido a que ofrece grandes ventajas [2,3], por ejemplo, es un abundante recurso renovable, tiene bajo costo, buena flexibilidad en el procesamiento, baja densidad, alta rigidez y esfuerzo, y además, es biodegradable. Las investigaciones recientes se han centrado en mejorar las propiedades mecánicas de los composites para su aplicación final, [4] mejorar la compatibilidad entre el polímero y la celulosa [3], efectos de las propiedades mecánicas con la utilización de un agente compatibilizante [5]. Pocos estudios se han realizado para determinar las propiedades viscoelásticas de los composites poliméricos reforzados con celulosa cuando se someten a un flujo cortante constante u oscilatorio dependiente del tiempo. Las mediciones reológicas son esenciales en la industria de polímeros porque

proporciona información crítica relacionada con el procesamiento de nuevos materiales y porque proporciona una comprensión en un amplio intervalo de propiedades materiales fundamentales. Por medio de esta herramienta es posible conocer propiedades tan importantes de los materiales como son la viscosidad, el esfuerzo, los módulos elástico y viscoso, la fluidez, esfuerzos de cadencia, etc. Debido a la dependencia de la reología con la estructura y la química básica inherente de los polímeros, las mediciones reológicas en los composites pueden ser utilizadas efectivamente para controlar parámetros como el peso molecular, la distribución de pesos moleculares, entrecruzamientos y ramificaciones, etc. Por consiguiente, la correcta elección del tipo de polímero para ser procesado puede ser establecida bajo una serie de condiciones de procesamiento, las cuales son identificadas por medio de la reología. Además, permite el control de calidad de materias primas, procesos de manufactura y producto terminado.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Las fibras de celulosa se obtuvieron de los residuos lignocelulósicos de las “piñas” de *Agave tequilana Weber* utilizadas en la producción de Tequila, usando un proceso reportado en la literatura para la obtención de celulosa a partir de fibras de henequén y otros residuos agrícolas (Canché y col. (2005)). Como matriz se utilizó una mezcla de polipropileno (PP) con una densidad de 0.91 g/cm^3 y un índice de fluidez $6 \text{ g}/10 \text{ min}$ de petróleos mexicanos (PEMEX) y Polipropileno injertado con anhídrido maleico (PPMA) marca Epolene E-43 de Eastman Chemical Corporation, con peso molecular de 9100 Dalton y un número ácido de 47, éste último fue utilizado como agente compatibilizante.

Los materiales compuestos se obtuvieron usando una extrusora doble husillo modelo Micro 27 GI/GG 32 D marca Leistritz, con husillos de 27 mm de diámetro corrotativos, provista de siete zonas de calentamiento ($Z1 = Z2 = 170 \text{ }^\circ\text{C}$, $Z3 = Z4 = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $Z5 = Z6 = 185 \text{ }^\circ\text{C}$ y $Z7 = 190 \text{ }^\circ\text{C}$) y con una temperatura de molde de $190 \text{ }^\circ\text{C}$. La mezcla de 95% PP/ 5% PPMA en forma de pellets se alimentó al extrusor mediante un dosificador monohusillo mientras que la fibra de celulosa se alimentó al extrusor usando un dosificador doble husillo, la velocidad de dosificación se controló de tal forma que se obtuvieron materiales compuestos con contenidos de fibras de celulosa de 10, 20 y 30 % en peso. Los materiales compuestos se moldearon con temperatura ($210 \text{ }^\circ\text{C}$) y presión (5 kg/cm^2) para obtener placas de $20 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$ usando un molde metálico, el cual se enfrió con aire.

Las mediciones reológicas se realizaron en un reómetro de esfuerzo controlado ARG2 de TA Instruments empleando geometrías de platos paralelos de 20 mm. Todas las mediciones se realizaron a $220 \text{ }^\circ\text{C}$ en donde la temperatura se controló empleando un horno de calentamiento de convección/radiación. Se realizaron barridos de deformación a una frecuencia constante, barridos de frecuencia deformación constante en la zona viscoelástica lineal, barridos de inicio de flujo en estado transitorio a una velocidad de corte constante y barridos de velocidad de corte en estado estacionario.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se reportan barridos de frecuencia para los composites de PP/PPMA (a) sin agente espumante y (b) con agente espumante. Como se observa, la frecuencia de cruce (ω_c) se desplaza a frecuencias menores al aumentarse la concentración de celulosa en la

matriz, por consiguiente el tiempo de relajación principal del sistema aumenta. En los insertos de las figuras 1A se muestra el módulo elástico en función de la deformación medido a $1s^{-1}$ para los materiales compuestos sin agente espumante a 0, 10, 20 y 50 % en peso de fibra de celulosa a 220 °C. En ambas figuras, se observa que G' aumenta al incrementarse la concentración de fibra en la matriz. Al incrementarse la concentración de fibra en la matriz estas transmiten mayor rigidez al composite y originan que las cadenas poliméricas fluyan con mayor resistencia.

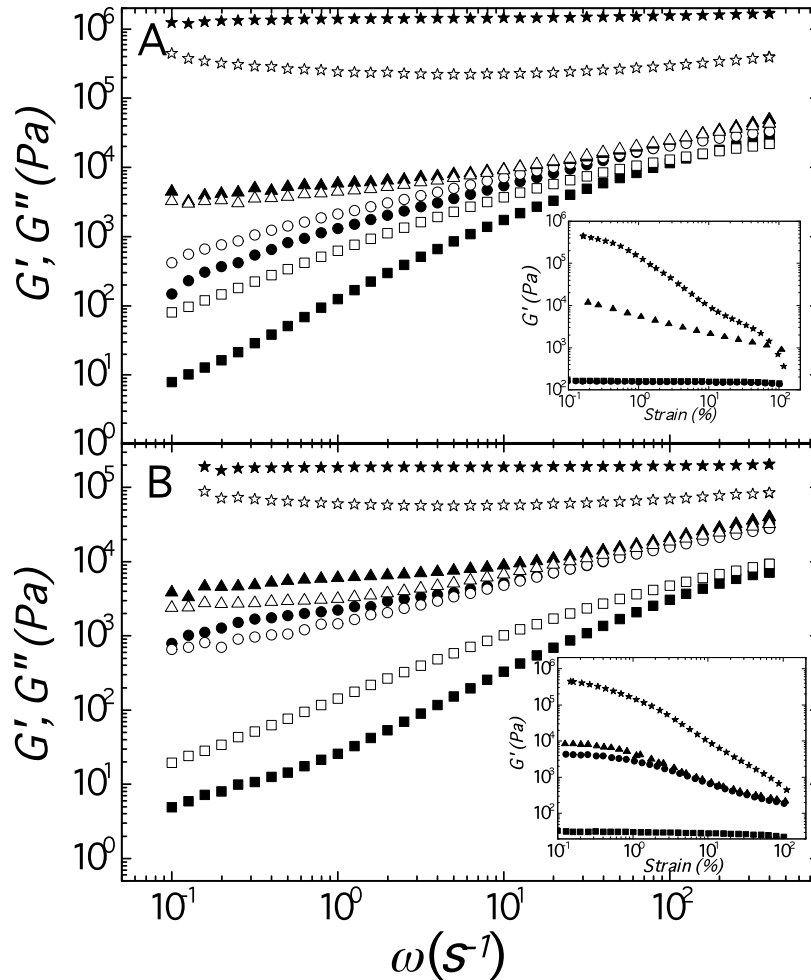


Figura 1. a) Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función de de la frecuencia de los composites de PP/PPMA: a) sin agente espumante y b) con agente espumante, en función de la concentración de fibras de celulosa medidos a 220 °C. Insertos: Módulo elástico en función de la deformación de los composites de PP/PPMA a diferentes concentraciones de celulosa.

En la figura 2 se reporta la viscosidad de corte en función de la velocidad de corte para los materiales compuestos a 0, 10, 20, 30 y 50% en peso de fibra de celulosa medidos a 220 °C.

Para el material sin fibras de celulosa (0%) se observa que la viscosidad es newtoniana. Al aumentar la concentración de celulosa en la matriz de se observa que la viscosidad comienza a disminuir con la velocidad de corte indicando un comportamiento de adelgazamiento al corte. Como se observa para todos los materiales la viscosidad aumenta al incrementarse la concentración de fibra de celulosa. Sin embargo para los materiales espumados, la viscosidad disminuye para la concentración de 50 %. Este comportamiento se debe a la saturación en la matriz de fibra, y por consiguiente se obtiene la pérdida de movilidad y flujo de las cadenas.

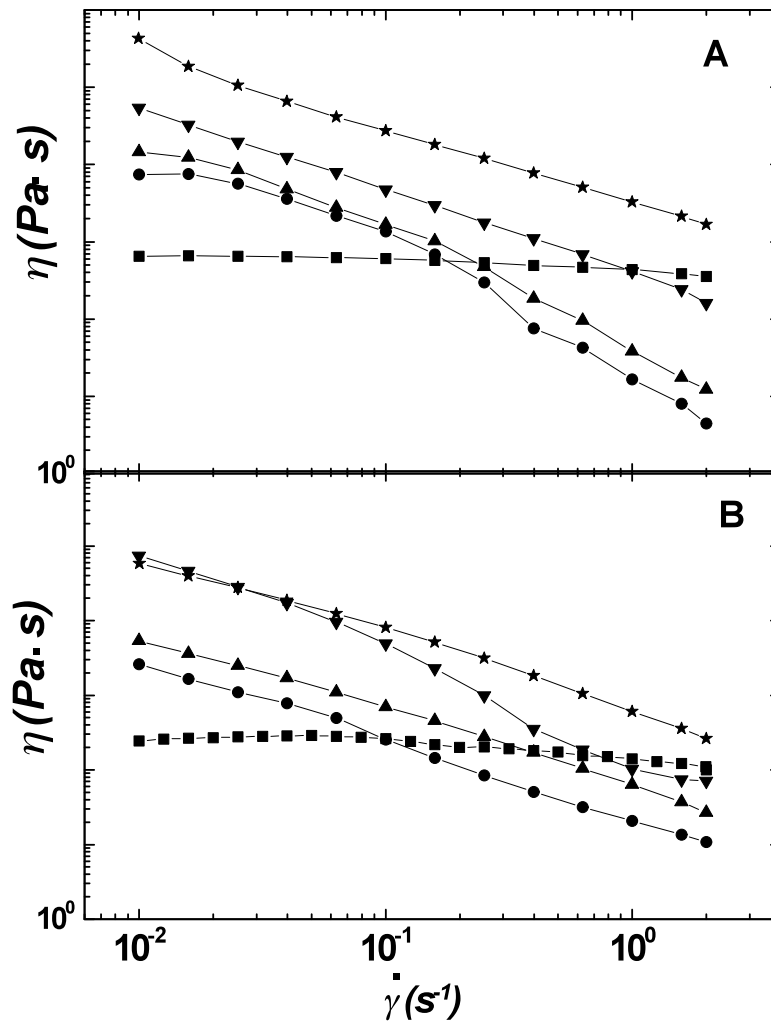


Figura 2. Viscosidad de corte en función de la velocidad de corte de los composites de PP/PPMA a) Sin agente espumante y b) con agente espumante en función de la concentración de fibras de celulosa medidos a 220 °C.

Hay que resaltar el incremento a la resistencia al flujo que se logra al adicionar la fibra en el material, ya que las fibras se alinean en dirección al flujo ocasionando un aumento en la viscosidad.

En la figura 3 se muestra la viscosidad de corte medida a 0.1 s^{-1} en función de la concentración de fibras de celulosa de agave en la matriz de PP/PPMA medido a $220 \text{ }^\circ\text{C}$. Como se observa, la viscosidad aumenta al incrementarse la cantidad de fibras. Como se mencionó anteriormente, el aumento de las propiedades viscoelásticas se debe a las interacciones que provocan las fibras de celulosa con el PP en donde al adherirse y formar atracciones entre con los extremos hidrófilos del polipropileno modificado, se aumenta la resistencia al flujo y su elasticidad. Para los materiales espumados, concentraciones mayores de 30 % de celulosa, se observa el efecto inverso, la viscosidad disminuye debido a la repulsión de las interacciones entre los grupos hidrófilos de la celulosa con los hidrófobos de la matriz. Esto ocasiona que en condiciones de flujo, se favorezca la separación de las dos fases y ocurra una segregación de la celulosa con el PP. Por otra parte, los barridos de velocidad de corte solo fueron posibles a velocidades de corte muy bajas ($< 2 \text{ s}^{-1}$), ya que a mayores velocidades la muestra se salía de la geometría.

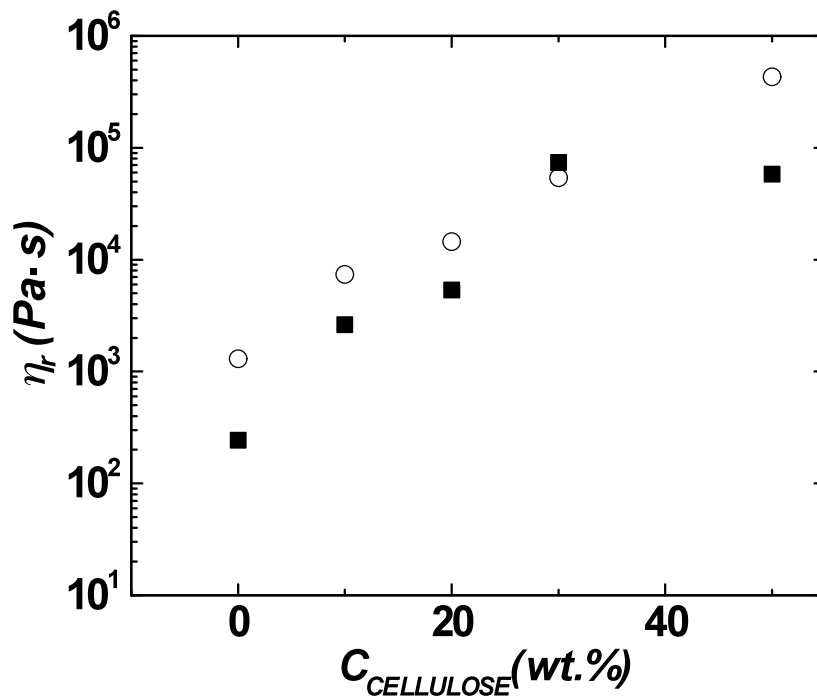


Figura 3. Viscosidad de corte de los composites de PP/PPMA sin agente espumante (símbolos cerrados) y con agente espumante (símbolos abiertos) en función de la concentración de celulosa medidos a $220 \text{ }^\circ\text{C}$.

CONCLUSIONES

En este trabajo se reportan las propiedades reológicas de materiales espumados y sin espumar de polipropileno reforzados con fibras de celulosa de agave extraídas de la variante *tequilana weber azul* y con la incorporación de polipropileno injertado con ácido maleico al 5 % como agente compatibilizante. Los resultados indicaron que las propiedades viscoelásticas aumentan con el contenido de celulosa. El incremento de la viscosidad se relaciona a la resistencia al flujo que ocasionan las interacciones entre las fibras de celulosa. Sin embargo, la viscosidad de corte de los materiales espumados es mayor que la de los materiales sin espumar debido a la formación de espacios en la red.

REFERENCIAS

1. Gassan J, Bledzki AK. (1999), Influence of fiber surface treatment on the creep behavior of jute fiber-reinforced polypropylene journal of thermoplastic composite materials. Vol. 12, no. 5. pp. 388-398.
2. Huda MS, Mohanty AK, Drzal LT, et al. (2005), Green composites from recycled cellulose and poly(lactic acid): Physico-mechanical and morphological properties evaluation journal of materials science. Vol. 40, no. 16. pp. 4221-4229.
3. Qiu WL, Endo T, Hirotsu T. (2004), Interfacial interactions of a novel mechanochemical composite of cellulose with maleated polypropylene'' journal of applied polymer science. Vol. 94, no. 3. pp 1326-1335.
4. Bullion TA, Gillespie RA, Price-O'Brien J, et al. (2004), The effect of maleic anhydride modified polypropylene on the mechanical properties of feather fiber, kraft pulp, polypropylene composites journal of applied polymer science. Vol. 92, no. 6. pp. 3771-3783.
5. Verma J, Mishra S., (2006), Studies on the thermal and mechanical properties of foamed wood-polymer composites polymer-plastics technology and engineering. Vol. 45, no. 11. pp. 1199-1205

CROSSLINKED HA-PVA CRYOGELS WITH MACROPOROUS AND 3D STRUCTURES FOR TISSUE ENGINEERING APPLICATIONS.

Z. Y. García-Carvajal¹, A. Fonseca-García¹, R. García- Gómez², M. Velasquillo², B. García- Gaytán³, and G. Luna- Bárcenas¹.

1 Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (Cinvestav)- Unidad Querétaro. Libramiento Norponiente No. 2000, Fraccionamiento Real de Juriquilla, C.P. 76230, Santiago de Querétaro, Qro., México - zaira.yunuen@gmail.com, afonseca@gro.cinvestav.mx, gluna@gro.cinvestav.mx

2Instituto Nacional de Rehabilitación (INR). Calz. México Xochimico No. 289. Col. Arenal de Guadalupe.

C.P. 14389, Ciudad de México. México- mvelasquillo@hotmail.com, garciaadv@hotmail.com

3 Instituto Tecnológico de Toluca. Av. Tecnológico s/n. Ex-Rancho La Virgen. C.P. 52140. Metepec, Edo. de México. México- beatrizgmx@yahoo.com

The fields of tissue engineering and regenerative medicine aim at promoting the regeneration of tissues or replacing failing or malfunctioning organs, by means of combining a scaffold/support material, adequate cells and bioactive molecules. Different materials have been proposed to be used as both three-dimensional porous scaffolds and hydrogel matrices for distinct tissue engineering strategies. Among them, polymers of natural origin like hyaluronic acid (HA) are one of the most attractive options, mainly due to their similarities with the extracellular matrix (ECM), chemical versatility as well as typically good biological performance. The synthesis of 3D scaffolds with high porosity may enhance their application to tissue engineering. In this research work, the development of HA-PVA scaffolds with aligned macroporous and 3D structures were obtained by a cryogenic process: **ISISA** (Ice Segregation Induced Self Assembly). To provide adequate mechanical properties to cryogels a poly(vinyl) alcohol (PVA) was incorporated into the HA solutions. A crosslinking strategy targeting the alcohol groups in HA and PVA, via glutaraldehyde, epichlorohydrin and ethylene glycol diglycidyl ether crosslinker was investigated prior to ISISA process. The resulting crosslinked HA-PVA cryogels present a 3D networks with aligned porosity and pores diameters ranging from 6 to 9 μm . Finally HA-PVA cryogels were seeded with osteoblast and cartilage cells indicating a good compatibility.

Key words: Tissue engineering, ISISA, macroporous structure, cryogenic process, Hyaluronic acid, poly(vinyl)alcohol.

Introducción

La ingeniería de tejidos es un área multidisciplinar que tiene como objetivo la regeneración y/o restauración de la función parcial o total de tejidos u órganos dañados, como lo ejemplifican los logros alcanzados con los cultivos de piel, córnea, cartílago o hueso [1-2].

Para conseguir una regeneración de tejido exitosa, es indispensable proveer a las células de un ambiente local muy parecido a la matriz extracelular (ECM), para que puedan proliferar y diferenciarse eficientemente [3-5]. Uno de los objetivos de la ingeniería de tejidos es el diseño de una ECM artificial que sea funcional tanto mecánicamente como biológicamente. El diseño no sólo depende de lo parecido que sea el implante al tejido humano, sino también de lo optimizado que esté el material para desarrollar funciones específicas, tales como el control de la liberación de sustancias bioactivas [6].

Los *scaffolds* (soportes tridimensionales, andamios, andamiajes) son componentes centrales en muchas de las estrategias de la ingeniería de tejidos, ya que proporcionan un contexto en el cual la ECM, las células y las moléculas bioactivas se combinan e interaccionan, facilitando la regeneración. Un aspecto esencial en el diseño y preparación de *scaffolds*, es que posean una estructura altamente porosa e interconectada [7].

Los materiales mayoritariamente usados para la preparación de los *scaffolds* son los polímeros, destacando los polímeros naturales, como el ácido hialurónico, HA [8], y sintéticos, como el alcohol polivinílico, PVA. [9]. El HA es un glicosaminoglicano no sulfatado que se encuentra como componente central en la matriz extracelular y en el líquido sinovial y además facilita la formación de tejidos [10]. El PVA fue uno de los primeros polímeros sintéticos candidatos para su uso como biomaterial y como parte de muchos sistemas de liberación de fármacos. Es un polímero relativamente inerte y fácilmente procesable [11]. Se han descrito diferentes técnicas para la preparación de *scaffolds*. Dependiendo de la técnica empleada se obtendrán *scaffolds* con diferentes características. El método de preparación debe ser seleccionado de acuerdo a los requerimientos finales de la aplicación [7].

Una metodología altamente versátil y biocompatible actualmente utilizada para la preparación de *scaffolds* porosos e interconectados es la Metodología ISISA (Ice Segregation Induced Self-Assembly), la cual consiste en el congelado unidireccional y a velocidad de inmersión controlada en un baño de nitrógeno líquido de una solución/suspensión acuosa o un hidrogel y posterior liofilización) y que conduce a la formación de estructuras organizadas jerárquicamente (ver figura 1) [11-12].

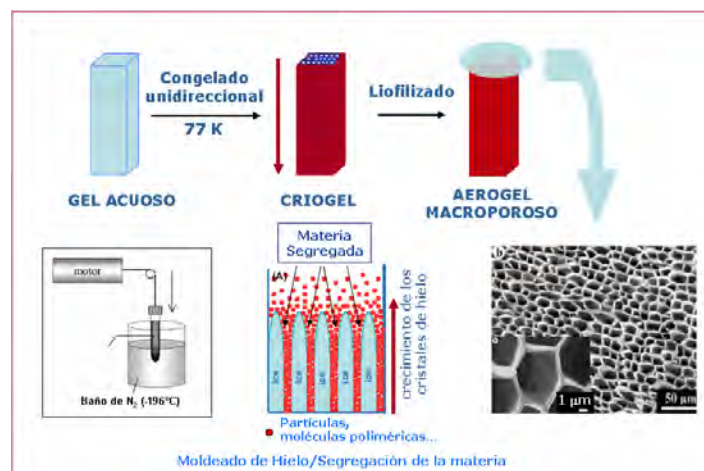


Figura 1: Metodología ISISA

Sección Experimental

Materiales utilizados: Polímeros: Ácido hialurónico, HA (Sigma-Aldrich, Inc.), alcohol polivinílico, PVA, de peso molecular de 89-98000 KDa y con un grado de hidrólisis de 99% (Fluka). Entrecruzantes: Glutaraldehído (GA, 50% p/v en solución acuosa), epiclorhidrina (EPC, 99%) y etilen glicol diglicidil éter (EDGE 50% p/v en solución acuosa (todos Sigma-Aldrich grado analítico). Agua destilada.

Preparación de las soluciones de HA-PVA: Se preparó una solución de HA al 2.3% p/v en agua destilada, dicha solución se sometió a agitación magnética durante 2 horas hasta obtener una solución homogénea. A parte se preparó una solución de PVA al 7.8% p/v, el PVA se disolvió en agua destilada (ca. 80°C). Esta solución se dejó en agitación magnética durante 3 horas hasta la obtención de una solución homogénea. Inmediatamente después se hizo una mezcla de polímeros (HA-PVA) en proporción 1:8 y se dejó agitar durante 2 horas a temperatura ambiente. (siendo 9g el peso total de mezcla polimérica).

Preparación de los criogeles de HA-PVA: Primeramente las mezclas poliméricas se entrecruzaron con GA (0.1M in agua destilada), EPC (0.5M en mezcla 1:1 de agua destilada y alcohol), y con EDGE (se usó tal y como se recibió). Entrecruzamiento con GA: 100 µl de HCl 0.02M y 100 µl of GA 0.1M fueron añadidos a 9g de mezcla polimérica y se dejó en agitación magnética durante 30 minutos a una temperatura de 40°C. Entrecruzamiento con EPC: 100 µl de NaOH 0.1M y 100 µl of EPC 0.5M fueron añadidos a 9g de mezcla polimérica. La mezcla de reacción se dejó agitar por 30 minutos y a una temperatura de 40°C. Entrecruzamiento con EDGE: 100 µl de NaOH 0.1M y 100 µl de EDGE fueron añadidos a 9g de mezcla polimérica. La mezcla de reacción se dejó agitar por 30 minutos y a una temperatura de 65°C.

Después de los entrecruzamientos las soluciones fueron sometidas a un proceso criogénico: el *proceso ISISA*: Autoensamblado inducido por segregación de hielo o Ice segregation induced self assembly por sus siglas en inglés. Para realizar este proceso 1 ml de cada solución entrecruzada fueron colectadas en jeringas de insulina y sumergidas unidireccionalmente en un baño de nitrógeno líquido (-196°C), con un avance del frente de congelamiento del orden de 2.7 mmmin⁻¹. Las muestras obtenidas fueron secadas mediante una sublimación al vacío en un liofilizador Labconco.

Los criogeles resultantes conservaron la forma y tamaño del contenedor, en este caso, la jeringa de insulina. Los criogeles secos fueron almacenados en envases de vidrio y a temperatura ambiente.

Caracterización de los criogeles de HA-PVA

La morfología de los criogeles se observó mediante microscopía electrónica de barrido, usando un Leica Stereoscan 440 scanning electron microscope (SEM). Todos los criogeles se sometieron a un baño de oro en un sputter Plasma Sciences Inc., 7200A Telegraph Square Drive Lorton VA 22079 (300 V, 40 mA por 2 minutos).

Para observar interacciones químicas se realizaron espectros de infrarrojo a los criogeles obtenidos. Los criogeles fueron cortados en piezas pequeñas y se hicieron pastillas con KBr y fueron analizados en un IR Perkin-Elmer Spectrum GX, equipado con divisor de señal de KBr en la región de $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

Evaluación de la viabilidad celular de los criogeles de HA-PVA:

Se sembraron células aisladas de ratón Balb/C; osteoblastos del cráneo de ratón. Las células fueron expandidas en cultivo dentro de un incubador a 37°C bajo una atmósfera de 5% de CO_2 . Las células fueron removidas de la superficie de cultivo utilizando tripsina para realizar una suspensión celular en medio de cultivo y así embeber los polímeros previamente hidratados. Primeramente se probó el criogel de HA-PVA. El criogel de HA-PVA fue cultivado dentro de cajas de seis pozos bajo las condiciones antes descritas y el medio de cultivo utilizado tanto para la hidratación como para el cultivo celular fue DMEM alto en glucosa adicionado con 10% de suero fetal bovino y 1% de antibiótico. Las pruebas de cultivo se realizaron sembrando osteoblastos de ratón sobre los criogeles. Los criogeles fueron hidratados 24 horas antes de su infiltración con células y se realizaron observaciones a las 48 horas posteriores al inicio del cultivo, cada criogel fue sembrado con 150 000 células.

Resultados y Discusión

Se analizó la morfología de los criogeles obtenidos. Las micrografías de SEM revelan que en cada muestra, la macroestructura resultante está caracterizada por una red tridimensional y porosa, con un buen alineamiento de los poros de tamaño micrométrico en la dirección del congelado. Además, en los criogeles entrecruzados con epíclorhidrina se observa que la red formada es mucho más reticulada, con poros más pequeños que en los otros casos (Figura 2).

El estudio comparativo de los espectros de infrarrojo de los criogeles HA-PVA preparados entrecruzados y sin entrecruzar no revelan diferencias significativas en las intensidades relativas de las bandas de los espectros de IR de todos los criogeles a 2905 cm^{-1} (bandas correspondientes al enlace $-\text{CH}_2$ del PVA), a 1450 cm^{-1} (bandas correspondientes a la deformación simétrica del enlace $-\text{CH}_2$ del PVA), y a 1423 cm^{-1} (correspondientes a la deformación del enlace $-\text{COOH}$ del HA). A 1141 cm^{-1} se observa una banda correspondientes a la tensión C-C e indicativa del grado de cristalinidad del PVA y en el espectro del HA, se observa una banda a los 1000 cm^{-1} correspondiente al enlace glucosídico (R-C-O-CR). En los criogeles de HA-PVA (entrecruzados y sin entrecruzar) se

observa un pico a 1430-cm^{-1} de menor intensidad y de menor área que en la materia prima de PVA y HA, lo cual es indicativo de una interacción química entre éstos grupos funcionales ($-\text{CH}_2$ y COOH , respectivamente) [13-14].

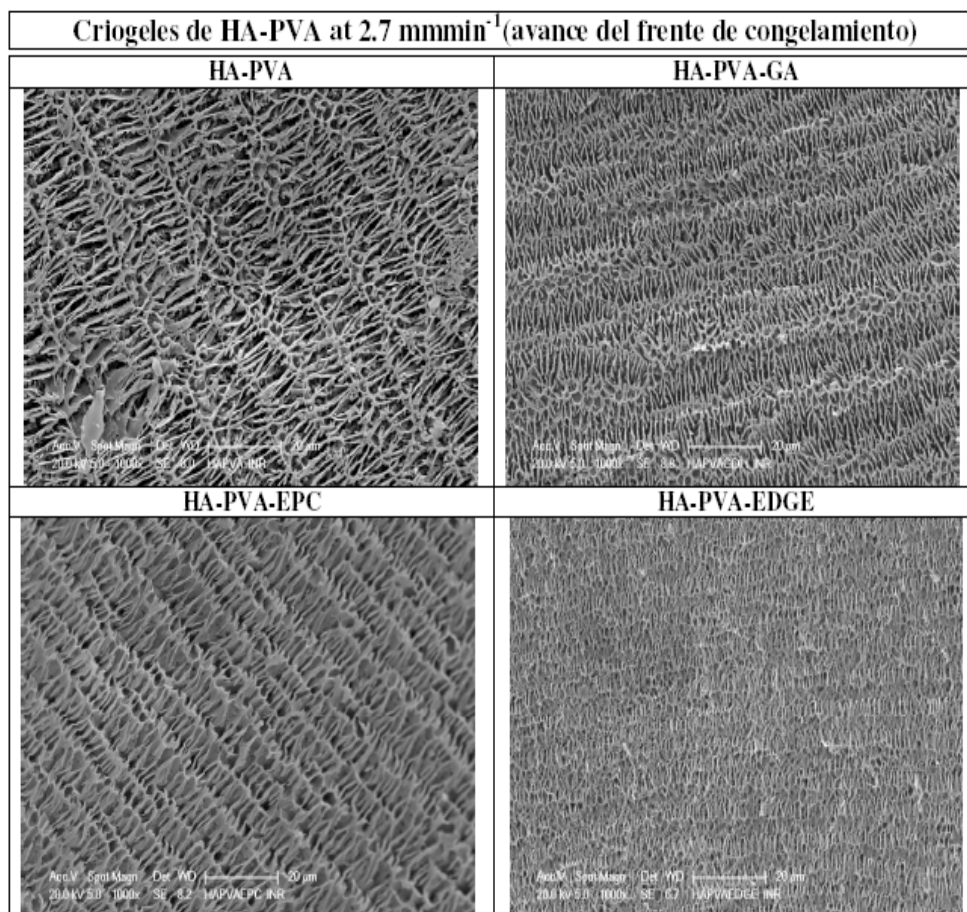


Figura 2: Micrografías de SEM de secciones transversales (perpendiculares a la dirección de congelado) de los criogeles de HA-PVA, HA-PVA-GA, HA-PVA-EPC y HA-PVA-EDGE.

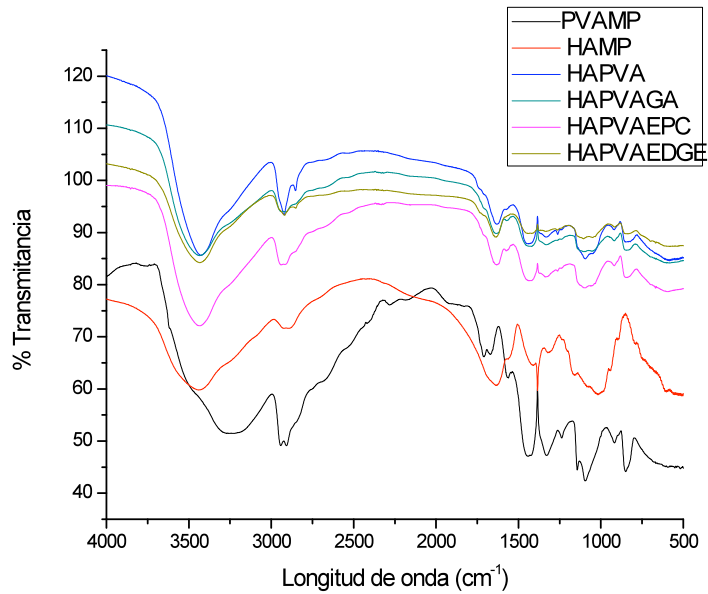


Figura 3: Espectros de Infrarrojo de criogeles de PVA materia prima (negro), HA materia prima (rojo), criogel de HA-PVA (azul), criogel de HA-PVA entrecruzado con glutaraldehído (verde), criogel de HA-PVA entrecruzado con epiclorhidrina (rosa) y criogel de HA-PVA entrecruzado con etilendiglicidil éter (verde amarillo).

Resultados del cultivo celular

En todos los polímeros fue posible observar adherencia celular excepto en el E; lo cual indica que los materiales evaluados pueden ser de utilidad para fabricar repuestos biológicos, sin embargo el tamaño de los poros dificultó la migración celular hacia su interior; los polímeros efectivamente presentaron poros; por otro lado al ir avanzando hacia el centro, el material se fue compactando hacia el interior evitando la migración celular.

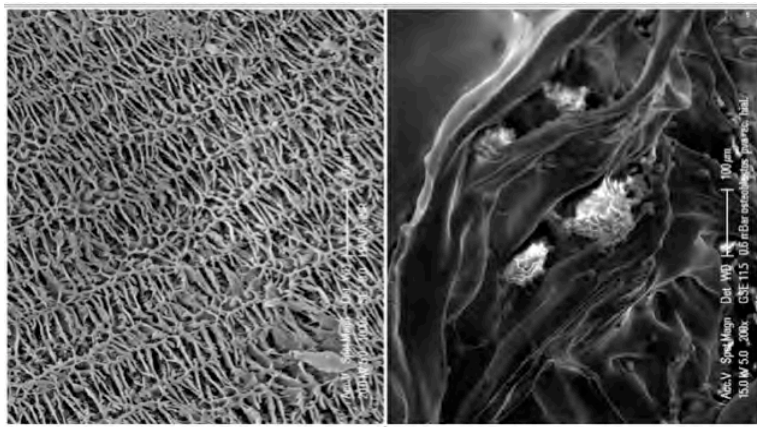


Figura 2: Micrografías de SEM de criogel de HA-PVA antes de secciones transversales (perpendiculares a la dirección de congelado) de los criogeles de HA-PVA

Conclusiones

La metodología ISISA (congelado unidireccional a velocidad constante y posterior liofilización) es una ruta versátil y biocompatible que permite la preparación de *scaffolds* tridimensionales, porosos e interconectados. Los criogeles (*scaffolds*) obtenidos han demostrado ser adecuados en cuanto a morfología para su uso como soportes en la ingeniería de tejidos. La incorporación de agentes entrecruzados afecta la macroestructura resultante de los criogeles. Los resultados obtenidos del cultivo celular ponen de manifiesto que aún cuando un *scaffold* tenga una estructura macroporosa, la migración de las células hacia el interior y por tanto la colonización, no sólo depende de la porosidad del biomaterial.

Agradecimientos

Gracias a Conacyt por la financiación económica recibida (proyectos de investigación, becas para posdoctorados, estudiantes de maestría y doctorado. Gracias a la I.A. Araceli Mauricio por su ayuda con las mediciones de FT-IR. Gracias al Instituto Nacional de Rehabilitación por su ayuda con todas las pruebas biológicas, en especial a la Dra. Cristina Velasquillo y su equipo de trabajo.

Referencias

1. A. D. Metcalfe, M. W. J. Fegurson. *J. R. Interface*, 2007, 4,413-437.
2. R. E. Horch, J. Kopp, U. Kneser, J. Beier. *J. Cell. Mol. Med.*, 2005, 3, 592-608
3. Tabata, Y. *J. Hard Tissue Biology*, 2006, 15, 3.
4. Tabata, Y. *Drug Discov Today*, 2005, 10, 23.
5. Tabata, Y. *PSTT*, 2000, 3, 3.
6. Lavik, E. Langer, R.; *Appl Microbiol Biotechnol*, 2004, 65, 1-8
7. Sokolsky-Papkov, M.; Hagáís, K.; Olaye, A.; Shakesheff, K.; Domb, A. J.; *Adv. Drug Deliver Rev.*, 2007, 59, 187-206
8. Segura, T., Anderson, C., Chung. P., Webber, R., Shull, K., Shea, L. *Biomaterials*, 2005, 26, 359-371.
9. Mallapragada, S. K.; Peppas, N. A.; Colombo, P., *J. Control Release*, 1997, 45, 1, 125-130
10. Collins, M. N., Birkinshaw, C., *J. Appl Polym Sci.*, 2007, 104, 3183-3191.
11. Gutierrez, M. C.; Garcia-Carvajal, Z.Y.; Jobbagy, M.; Rubio, F.; Ferrer, M. L.; del Monte, F.; *Adv. Funct. Mater.* 2007, 17, 3505–3513.
12. Gutierrez, M. C.; Garcia-Carvajal, Z. Y.; Jobbagy, M.; Yuste, L.; Rojo, F.; Abrusci, C.; Catalina, F.; del Monte, F.; Ferrer, M. L.; *Chem. Mater.* 2007, 19, 1968.
13. Z. Y. García-Carvajal, PhD Thesis, Complutense University of Madrid- Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid-CSIC, 2008.
14. S. M. Bychkov, S. A. Kuz'mina, *Plenum Publishing Corporation*, 1992, 1571-1573.

SCAFFOLDS DE ALCOHOL POLIVINÍLICO- QUITOSANO - NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS Y CON NANOPARTICULAS DE HIDROXIAPATITA EMBEBIDAS PARA SU APLICACIÓN EN REGENERACIÓN ÓSEA.

A. Fonseca-García¹, Z. Y. García-Carvajal¹, J.G. Luna-Barcenas¹ M.C. Gutiérrez Pérez², F. del Monte², Mauricio Terrones³.

¹ Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I. P. N., Unidad Querétaro, Querétaro, Qro. 76001, México. E-mail:afonseca@qro.cinvestav.mx

² Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) Cantoblanco 28049, Madrid. España

³ Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. Camino a la Presa San José 2055. Col. Lomas 4 sección CP. 78216. San Luis Potosí S.L.P. MÉXICO.

Los *biocomposites* formados por nanotubos de carbono multipared (MWCNT) y polímeros han atraído rápidamente la atención debido a la gran variedad de aplicaciones que presentan. Actualmente están siendo ampliamente estudiados para aplicaciones biomédicas, en especial, como *scaffolds* (andamios, andamiajes) para la regeneración de tejidos. Recientemente se han usado sistemas de polímero-MCWNT e hidroxiapatita (HAC, HAP o HA) para su uso en regeneración ósea. La HAP es usada en medicina como un material aprobado en su forma porosa como relleno granular para cavidades de huesos (en cirugía ortopédica, odontológica y facial). Sin embargo, preparar sistemas heterogéneos de MWCNT- polímero-HAP y con características adecuadas para su uso como *scaffolds* (porosos, tridimensionales e interconectados) es todo un reto.

En este trabajo se reporta la preparación de un *scaffold* de alcohol polivinílico (PVA) y quitosano (Q), embebido con nanopartículas de hidroxiapatita (nHA) y MCWNT funcionalizados con oxígeno (COxMWNTs). Los *scaffolds* fueron preparados mediante un proceso criogénico, la metodología *ISISA* (Ice Segregation Induced Self-Assembly). Los *scaffolds* resultantes fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de difracción de rayos X, y espectroscopía Raman.

Palabras clave: MWCNT, COxMWNTs, ISISA, HAP, regeneración ósea.

Introducción

La búsqueda de nuevos materiales biocompatibles, es una carrera que viene acelerándose en los últimos 20 años, siendo en estos años la transición de buscar biomateriales bioestables a biodegradables (hidrólisis enzimática y degradable) [1]. El estudio de polímeros biodegradables, a pesar de su lenta evolución para la creación de biomateriales biodegradables, es la que tiene la mayor auge [2].

El buscar biomateriales biodegradables es un reto muy grande, pues no solo es buscar precursores biocompatibles o biodegradables, también se necesita tener una metodología que permita obtener materiales biocompatibles y biodegradable, siendo la metodología *ISASA* (Ice Segregation Induced Self-Assembly) una de las idóneas, esta se basa en tener soluciones, suspensiones o coloides acuosos. Los *scaffolds* o estructuras tridimensionales (3-D) con poros interconectados se pueden obtener por *ISISA* [3].

Los *scaffolds* proveen de soporte necesario para la proliferación de celulares y siendo de suma importancia la posible diferenciación de estas, forma y funcionamiento. Los

polímeros naturales como quitina, quitosano, colágeno junto a la hidroxiapatita son unos de los más usados para la generación en ingeniería de hueso y cartílago.

Los *biocomposites* formados por nanotubos de carbono multipared (MWCNT) y polímeros han atraído rápidamente la atención debido a la gran variedad de aplicaciones que presentan [4]. Actualmente están siendo ampliamente estudiados para aplicaciones biomédicas, en especial, como *scaffolds* para la regeneración de tejidos [5].

Sección Experimental

Se preparó una solución homogénea de quitosano 1% p/p empleando una solución de ácido acético 0.05 M como disolvente. La solución finalizó con pH de 4.8 elevándolo a 5.82 con la adición c.a. 2.85 $\mu\text{L}/\text{gr}$. de hidróxido de amonio 10M. Se adicionaron nHAp a la solución a concentración 0.1% p/p, se agitó durante 48 h. Se tomó una parte de la solución y se llenaron jeringas de 1 mL a las cuales se les aplicó ISISA a velocidad de inmersión de 2.7 mm/min en baño de nitrógeno líquido. A la solución restante se le adicionaron COxMWNTs en concentración 1% p/p de la solución de quitosano. La solución se agitó durante 48 h, se tomó la mitad de la solución y se llenaron jeringas de 1 mL, aplicándoles nuevamente ISISA. Con la solución restante se preparó una solución 1:1 de quitosano 1% p/p + nHAp 0.1 % p/p y PVA 15.6 % p/p, agitó la solución durante 48 h, se llenaron nuevamente jeringas de 1 mL y se les aplicó ISISA.

Caracterización de *scaffolds*

Los *scaffolds* fueron caracterizados por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), para el caso de los de PVA 7.8% p/p + COxMWNTs 1% p/p + quitosano 0.5% p/p + nHAp 0.05% p/p se usó un Nova Nanosistem 230-FEI con detector VCD, para los *scaffolds* con quitosano 1% p/p + COxMWNTs 1% p/p + nHAp 0.1% p/p se empleó un PHILIPS XL30 ESEM, finalmente para los *scaffolds* de quitosano 1% p/p + nHAp 0.1% p/p se empleó un Zeiss DSM-950.

Las nHAp se analizaron con difracción de rayos X (DRX) en su estado natural y después de ISISA en *scaffolds* con quitosano 1% p/p + nHAp 0.1% p/p, con un difractor de polvo Bruker D8 Advance con radiación $\text{CuK}\alpha$ con detector discriminador de energías (sol) y un goniómetro PW3050 (θ - θ), para realizar la medición de las nHAp después de ISISA se eliminó la matriz polimérica del *scaffold* con una atmósfera de ozono dentro de un Stripper Tetra 30 LF PC.

Los COxMWNT se caracterizaron con espectroscopia Raman en su estado natural y posterior a ISISA en *scaffolds* de quitosano 1% p/p + COxMWNTs 1% p/p + nHAp 0.1% p/p, con un espectrómetro Dilan Labram II micro-Raman, con un láser de 20 mW Ar (514nm), con una resolución de 2 cm^{-1} .

Resultados y Discusión

En los *scaffolds* de quitosano 1% p/p + nHAp 0.1% p/p, figura 1.1 no se encontró la formación de paredes interconectadas solo arreglos laminares. Los *scaffolds* de quitosano 1% p/p + COxMWNTs 1% p/p + nHAp 0.1% p/p, figuras 1.2 y 1.3 se observaron la formación de paredes interconectadas y homogeneidad en la distribución de los COxMWNTs dentro del monolito polimérico, asociando esta distribución a la formación de retículos dentro del monolito. Los *scaffolds* de PVA 7.8 % p/p + quitosano 0.5% p/p + nHAp 0.05% p/p, figuras 1.4 y 1.5 muestran paredes interconectadas con poros de tamaño pequeño, la distribución de los COxMWNTs no fue homogénea dentro del monolito polimérico, se observaron cúmulos.

En los difractograma de nHAp para ambos casos antes y después de ISISA, se identificaron los planos cristalográficos (111), (022), (211), (300), (130), (222), (213) [6-7].

En los espectros Raman de COxMWNTs antes y después de ISISA, se observaron bandas de absorción en 1334 cm^{-1} (banda D), 1579 cm^{-1} , 2660 cm^{-1} , siendo asociadas las dos primeras a hibridaciones de carbono sp^3 y sp^2 respectivamente, esto indica que en COxMWNTs hay presente grafito desordenado y ordenado en la superficie de COxMWNTs, la tercer banda es sobretono de la banda D, esto producto de la funcionalización previa que sufrieron los nanotubos de carbono en medio ácido [8-9].

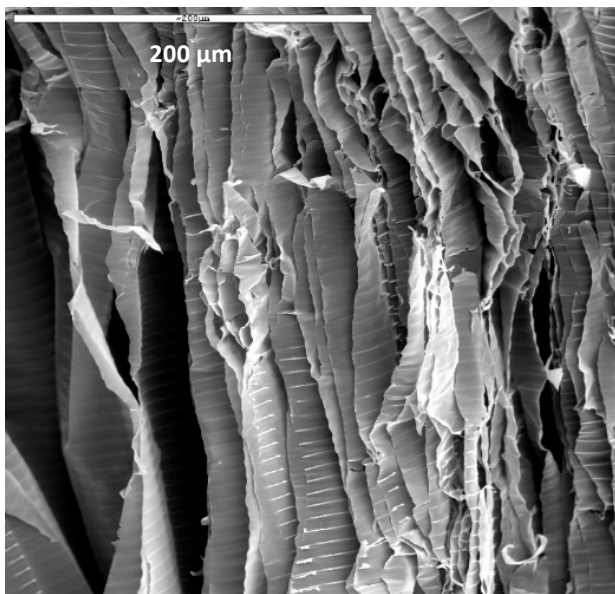


Figura 1.1 *Scaffold* de quitosano 1% p/p + nHAp 0.1% p/p

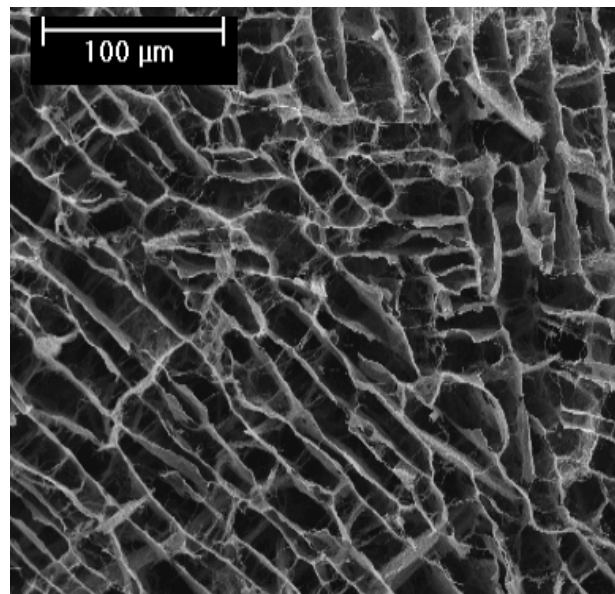


Figura 1.2 *Scaffold* de quitosano 1% p/p + nHAp 0.1% p/p + COxMWNTs 1% p/p

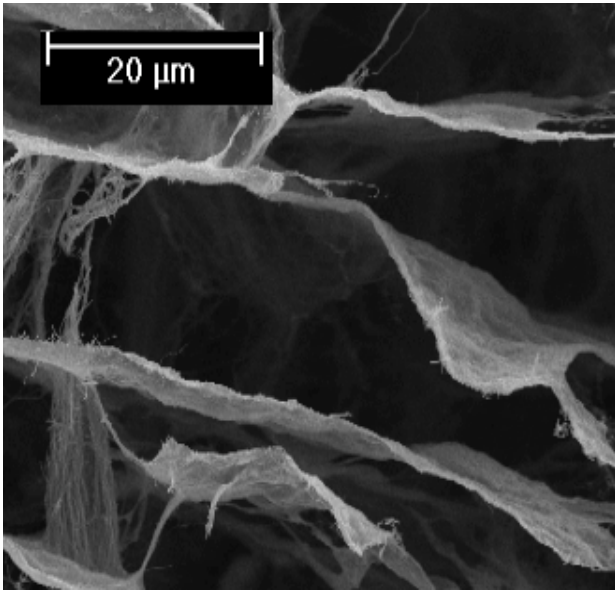


Figura 1.3 *Scaffold* de quitosano 1% p/p + nHAp 0.1% p/p

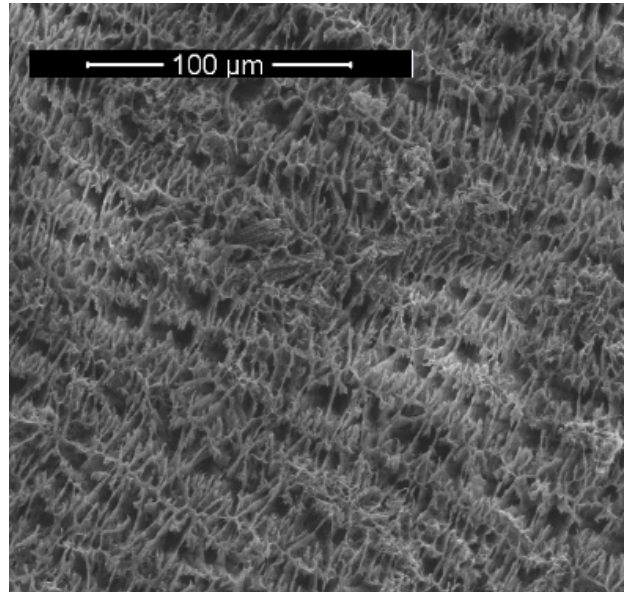


Figura 1.4 *Scaffold* de PVA 7.8% p/p + COxMWNTs 1% p/p + quitosano 0.5% p/p + nHAp 0.05% p/p

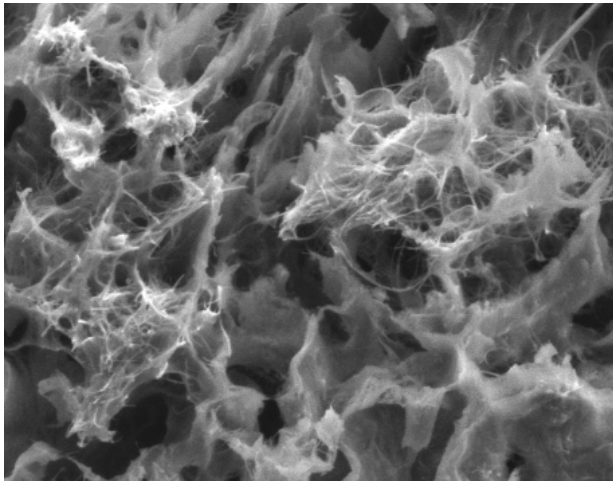


Figura 1.5 *Scaffold* de PVA 7.8% p/p + COxMWNTs 1% p/p + quitosano 0.5% p/p + nHAp 0.05% p/p

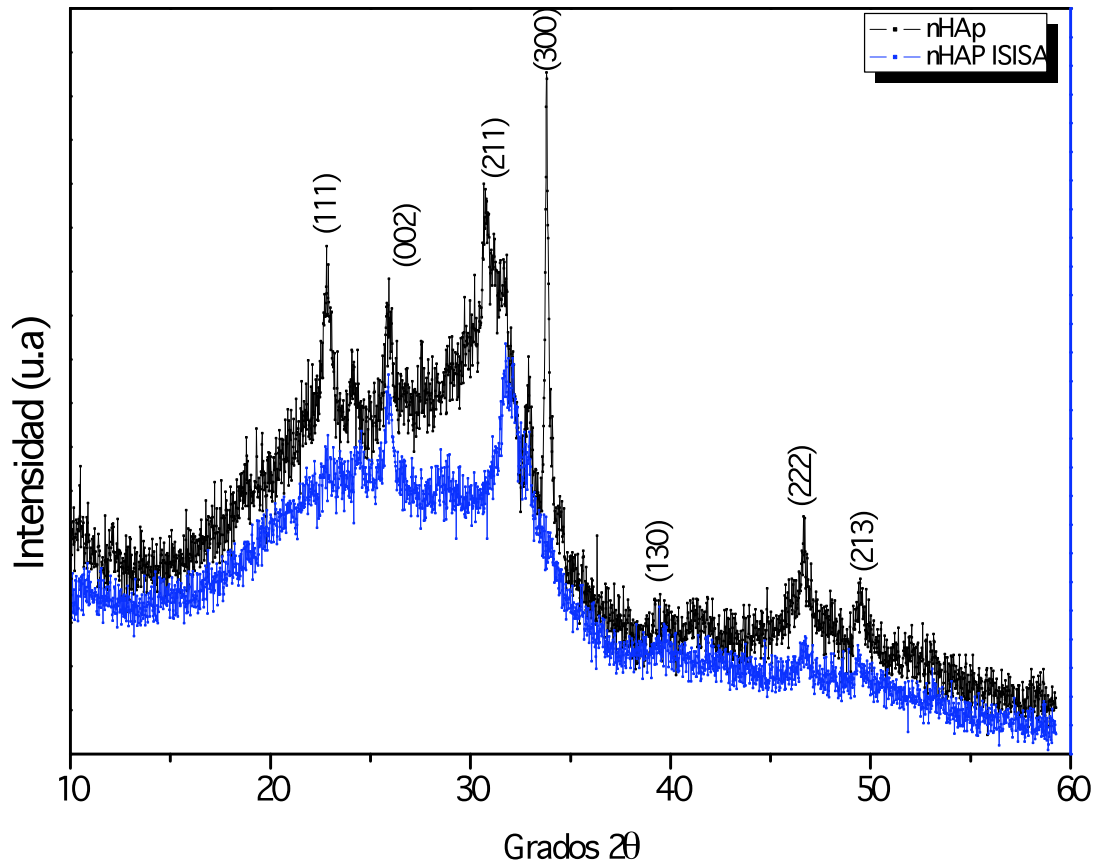


Figura 1.6 Difractograma de nHAp antes y después de ISISA.

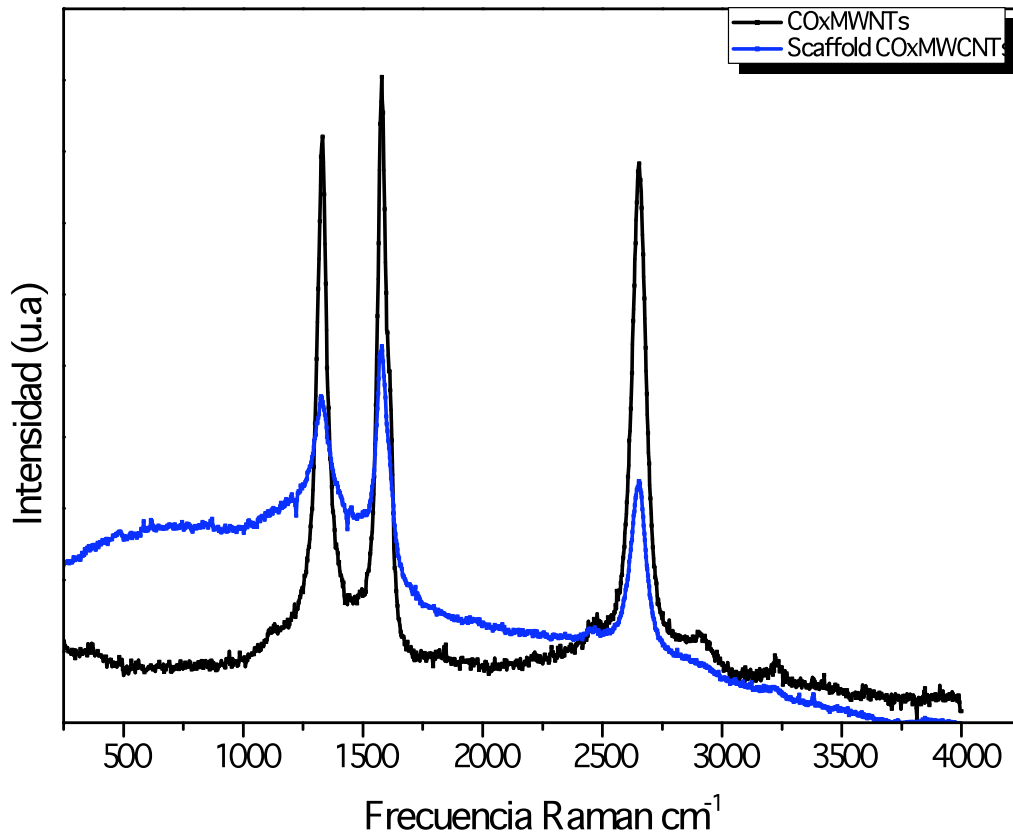


Figura 1.7 Espectro Raman de COxMWNTs en estado natural y dentro del scaffold de Quitosano 1% p/p.

Conc

Los el
 monoc a
 concentración de 1% no es capaz de formarlos, mientras los scaffolds que contienen
 COxMWNTs si los forman.

El PVA no es un buen medio dispersante de COxMWNTs a diferencia del quitosano con el cual se obtuvieron *scaffolds* con una dispersión homogénea de COxMWNTs.

Las nHAp no pierden su cristalinidad tras pasar por el proceso criogénico que implica ISISA, por lo tanto esta propiedad les atribuye un mejor funcionamiento para la aplicación en ingeniería de tejidos directamente en regeneración ósea.

Los COxMWNTs tienen interacción química con los demás componentes del *scaffold*.

Agradecimientos

Al CONACYT órgano que apporto la financiamiento de esta investigación, al ICMM-CSIC donde se realizo la investigación y al Dr. Mauricio Terrones que proporciono los COxMWNTs usados en esta investigación.

Referencias

1. Lakshmi S. Nair, Cato T. Laurencin R Prog. Polym. Sci. 32 (2007) 762–798.
2. C.K.S. Pillai, Willi Paul, Chandra P. Sharma. Progress in Polymer Science 34 (2009) 641–678
3. María C. Gutiérrez, María L. Ferrer, and Francisco del Monte. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 634–648.
4. Mauricio Terrones, Antonio G. Souza Filho, and Apparao M. Rao Topics Appl. Physics **111**, 531–566 (2008)
5. Sharon L. Edwards, Jeffrey S. Church, Jerome A. Werkmeister, John A.M. Ramshaw, Biomaterials 30 (2009) 1725–1731.
6. Kun Weu, Yungjun Wang, Chen Lai, Cheyun Ning, Dongxiao Wu, Gang Wu, Naru Zhao, Xiaofeng Chen, Jiandong Ye.
7. . T. Downs, K. L. Bartelmehs, G.V. Gibbs, and M.B. Boisen American R. Mineralogist 78, (1993) ,1104-1107
8. Shin Dong Kim, Ju Wan Kim, Ji Sun Im, Young Ho Kim, Young Seak Lee. Journal of Fluorine Chemistry 128 (2007) 60–64.
9. Wei Li, Ying Bai, Yanke Zhang, Mingli Sun, Rongming Cheng, Xuecheng Xua, Yiwei Chen, Yujun Mo.

PREPARATION OF MACROPOROUS AND MICROCHANNEL STRUCTURES OF CROSSLINKED CHITOSAN AND PVA-CHITOSAN BY DIRECTIONAL FREEZING FOR WATER DECONTAMINATION

Z. Y. García-Carvajal¹, A. Fonseca-García¹, V. Sánchez-Guzmán², R. Martínez-Gaspar², R. A. Mauricio-Sánchez¹, B. García-Gaytán², R. E. Zavala-Arce², J. F. Pérez-Robles¹, and Gabriel Luna-Bárceñas¹.

1 Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (Cinvestav)- Unidad Querétaro. Libramiento Norponiente No. 2000, Fraccionamiento Real de Juriquilla, C.P. 76230, Santiago de Querétaro, Qro.,

México - zaira.yunuen@gmail.com, afonseca@qro.cinvestav.mx, gluna@qro.cinvestav.mx

2 Instituto Tecnológico de Toluca. Av. Tecnológico s/n. Ex-Rancho La Virgen. C.P. 52140. Metepec, Edo. de México. México- beatrizgmx@yahoo.com

Resumen

This research work describes the preparation of chitosan and chitosan-poly(vinyl)alcohol (PVA) crosslinked cryogels by the “ice segregation induced self-assembly” (ISISA) process. The cryogels crosslinked with glutaraldehyde exhibit a macroporous and microchannel structures.

The combination of such different species (chitosan, PVA and crosslinker) into a single macroporous structure provides a multifunctional material capable of water decontamination by pollutant removal from aqueous media (via adsorption onto chitosan). The resulting cryogels have been characterized by infrared (FTIR), X-Ray diffraction (XRD), and Differential Scanning Calorimetry (DSC). An organic compound often present in wastewater are colorants. These prepared cryogels by ISISA were tested as adsorbant material in a blue jeans solution. This colorant is very used in mexican textile industry.

Key words: Cryogels, ISISA, macroporous structure, cryogenic process, water decontamination, poly(vinyl)alcohol, chitosan.

Introducción

En los últimos años, ha habido un interés creciente en el estudio de los procesos de adsorción de metales pesados de aguas de desecho, utilizando adsorbentes de origen biológico, principalmente por medio de materiales poliméricos macroporosos utilizados como adsorbentes de metales [1]. Una de las estrategias en la síntesis de materiales poliméricos macroporosos, es la preparación de criogeles (palabra que proviene del vocablo griego, *κρυος* (kryos) y que significa “escarcha” o “hielo”). Los criogeles son estructuras macroporosas caracterizadas por “paredes” de materia rodeando áreas vacías donde originalmente residían los cristales de hielo [2]. La Metodología ISISA (Ice Segregation Induced Self-Assembly), es un proceso versátil y biocompatible y que es utilizada para la preparación de criogeles porosos e interconectados. ISISA consiste en el congelado unidireccional y a velocidad de inmersión controlada en un baño de nitrógeno líquido de una solución/suspensión acuosa o un hidrogel y posterior liofilización) y que conduce a la formación de estructuras organizadas jerárquicamente (ver figura 1) [3-4].



Figura 1: Metodología ISISA

Uno de los polímeros más utilizados para la adsorción de iones es el quitosano, el cual es un polímero de origen natural extraído de los caparzones de los crustáceos (tales como gambas, cangrejos, insectos y camarones). La capacidad del quitosano para formar complejos con distintos iones metálicos está siendo de gran interés para los investigadores. Este polímero se caracteriza por un elevado número de grupos amino libres que son muy reactivos para la quelación de cationes metálicos a pH más o menos neutros (ver figura 2A). Las propiedades ácido-base del quitosano conducen a la protonación de los grupos amino a pHs ácidos. Estas propiedades catiónicas del quitosano hacen que el polímero sea muy eficiente en la adsorción de iones metálicos por interacciones electrostáticas. La protonación de los grupos amino provoca la disolución total o parcial del quitosano en soluciones ácidas (excepto en disoluciones de ácido sulfúrico) [5]. En este caso, es necesario el refuerzo de su estabilidad química mediante un entrecruzamiento químico, por ejemplo, con glutaraldehído. La reacción del grupo aldehído con los grupos amino da lugar a la formación de funciones imina y, por tanto, a la disminución de la solubilidad del polímero (ver figura 2B)[6].

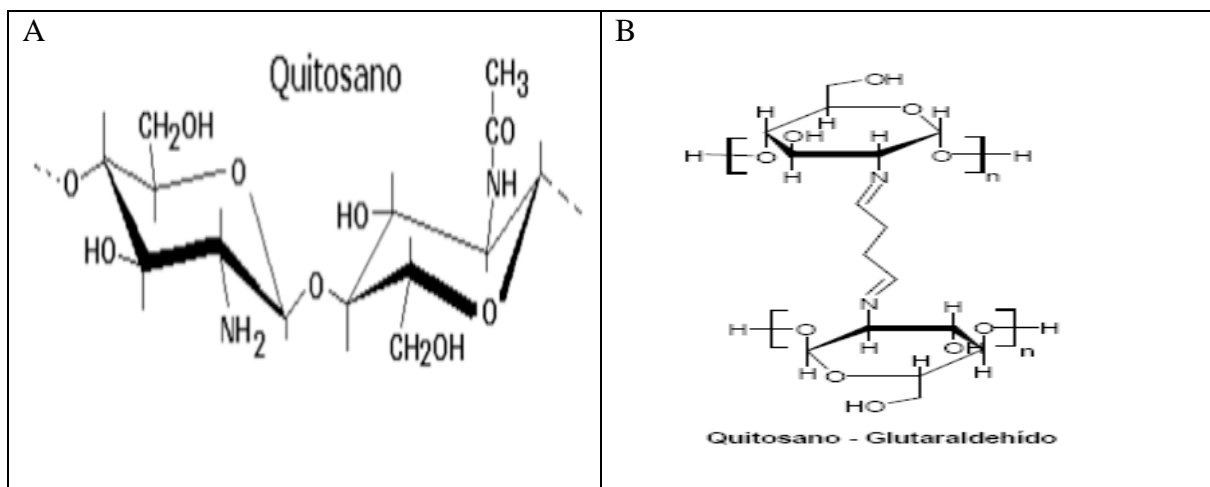


Figura 2: A: Estructura química del quitosano. B: Reacción química entre el quitosano y el glutaraldehído

Sección Experimental

Preparación de criogeles quitosano-PVA

Preparación de soluciones

A) Solución de quitosano 2.5% p/v: Se preparó una solución acuosa de quitosano con una concentración de 2.5% p/v, la cual fue preparada disolviendo quitosano en ácido acético 0.4M, durante 24h, con agitación magnética, a temperatura ambiente, hasta obtener una mezcla homogénea.

B) Solución de alcohol polivinílico (PVA) 7.8% p/v: Se preparó una solución acuosa de PVA con una concentración del 7.8% p/v, la cual fue preparada disolviendo PVA en agua destilada a 90°C, cerca de 3h. Una vez disuelto el polímero, la solución transparente se deja secar a temperatura ambiente e inmediatamente después, se dejó en agitación magnética por 1h, hasta obtener una mezcla homogénea.

C) Mezcla polimérica de quitosano-PVA: La mezcla de soluciones de quitosano 2.5% p/v y PVA 7.8% p/v, fue preparada pesando 10g de quitosano y 7.5g de PVA, poniéndose estas cantidades en agitación magnética a temperatura ambiente durante 1h aproximadamente, hasta obtener una mezcla homogénea[7].

D) Mezcla polimérica de quitosano-PVA entrecruzada con glutaraldehído en solución (Q-PVA-GDH) : Una vez hecha la mezcla de quitosano 2.5% p/v y PVA 7.8% p/v, se llevó a cabo la reacción de entrecruzamiento a tres diferentes concentraciones de glutaraldehído (0.0025, 0.05 y 0.1M), usando una cantidad constante de HCl como catalizador, con un tiempo de reacción de tres horas (ver Tabla 1).

Tabla 1: Cantidades de entrecruzante para los criogeles Q-PVA-GDH.

Muestra	Quitosano (peso, g)	PVA (peso, g)	Glutaraldehído (vol, µL)	HCl 0.02M (vol, µL)
Q-PVA-GDHI	5.7 g	4.3 g	100 µL a 0.0025M	100 µL
Q-PVA-GDHII	5.7 g	4.3 g	100 µL a 0.05M	100 µL
Q-PVA-GDHIII	5.7 g	4.3 g	100 µL a 0.1M	100 µL

Criogeles quitosano-PVA (Q-PVA) y criogeles de quitosano-PVA entrecruzados con GDH(Q-PVA-GDH)

Las soluciones preparadas anteriormente fueron sometidas a un proceso criogénico: el *proceso ISISA*: Autoensablado inducido por segregación de hielo o Ice segregation induced self assembly por sus siglas en inglés. Para realizar este proceso 3 mL de cada solución entrecruzada y sin entrecruzar fueron colectadas en jeringas de 3 mL y sumergidas unidireccionalmente en un baño de nitrógeno líquido (-196°C), con una velocidad de congelado de 18mm/min y un avance del frente de congelamiento de 29 mmmin⁻¹. Las muestras obtenidas fueron secadas mediante una sublimación al vacío en un liofilizador Labconco. Los criogeles resultantes conservaron la forma y tamaño del contenedor, en este caso, la jeringa de 3 mL. Los criogeles secos fueron almacenados en envases de vidrio y a temperatura ambiente [7].

Caracterización de los criogeles de Q-PVA

La morfología de los criogeles se observó mediante microscopía electrónica de barrido, usando un Leica Stereoscan 440 scanning electron microscope (SEM). Todos los criogeles se sometieron a un baño de oro en un sputter Plasma Sciences Inc., 7200A Telegraph Square Drive Lorton VA 22079 (300 V, 40 mA por 2 minutos) [7].

Para observar interacciones químicas se realizaron espectros de infrarrojo a los criogeles obtenidos. Los criogeles fueron cortados en piezas pequeñas y se hicieron pastillas con KBr y fueron analizados en un IR Perkin-Elmer Spectrum GX, equipado con divisor de señal de KBr en la región de 500-4000 cm⁻¹[7]. Para la obtención de los diagramas de difracción de rayos X, se empleó un difractómetro marca Rigaku, modelo D/max-2100. Las condiciones de trabajo fueron: radiación de cobalto (Co) a 16 mA y 30 kV en la fuente de alta tensión, un ángulo de barrido entre 5 y 70° (2 θ) [7-8]. Las mediciones de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizaron en un Mettler Toledo DSC apparatus. Las muestras se colocaron en un portamuestras de aluminio y los barridos se realizaron con un flujo de nitrógeno de 50 mL/min, con dos ciclos de temperatura (calentamiento/enfriamiento) con un rango de temperatura entre 10 - 250 °C y con un rango de calentamiento de 10 °C min⁻¹ [7-8].

Resultados y Discusión

La morfología de los criogeles de Q-PVA entrecruzados y sin entrecruzar se muestra en la Figura 3. En las micrografías de los criogeles de Q-PVA sin entrecruzar se observa la formación de una red tridimensional, interconectada y porosa (poros de tamaño c.a. 20 μ m), se observa una alineación homogénea a lo largo de toda la estructura (Figura 3A). En las micrografías correspondientes a los criogeles de Q-PVA entrecruzados se observa que la presencia de glutaraldehído altera de manera significativa la macroestructura resultante. Cuando la concentración de glutaraldehído es de 0.0025M (ver Fig. 3B), se obtienen sistemas altamente porosos con una distribución de macroporos bastante homogénea y tamaños de poro comprendidos entre los 15 y 20 μ m, junto con la formación de microporosidades que se combinan de forma aleatoria con el sistema macroporoso. Para concentraciones de glutaraldehído de 0.05M (ver Fig. 3C), se sigue manteniendo una estructura bastante homogénea de poros, pero no se observa la formación de

microporosidades. El sistema es bastante homogéneo en cuanto al tamaño de poro (1-20 μ m) y su distribución en toda la masa polimérica. Concentraciones mayores de glutaraldehído 0.1M (ver Fig. 3D), dan lugar a sistemas muy reticulados en los que se aprecia la formación de poros mucho más pequeños y estructuras más compactas.

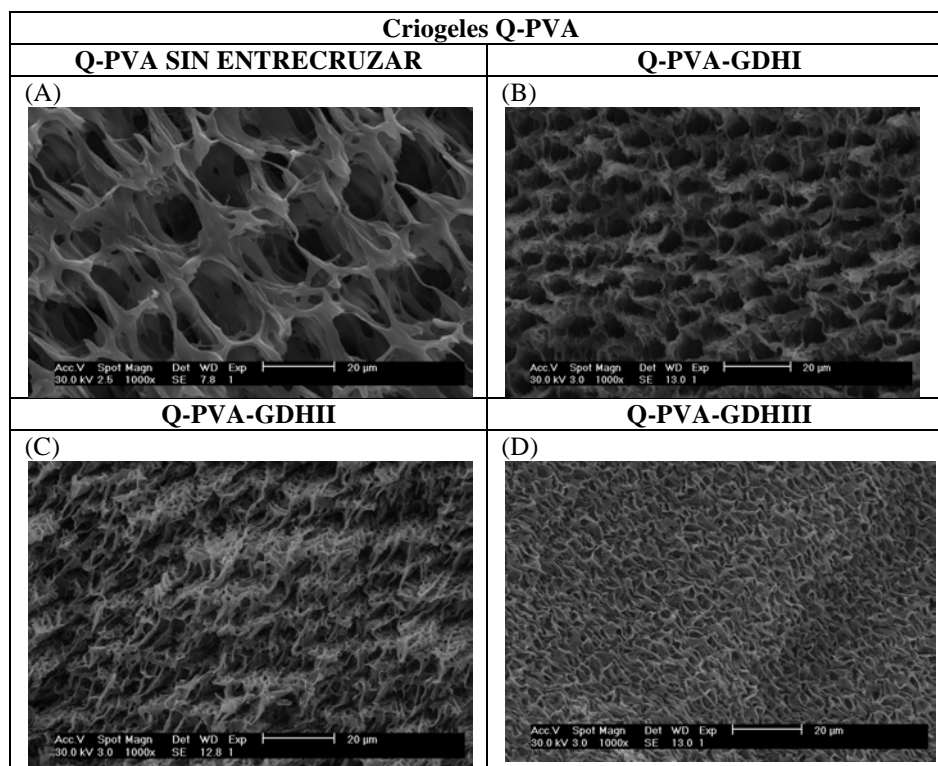


Figura 3: Micrografías de SEM de secciones transversales (perpendicular a la dirección de congelado) de los criogeles A. Q-PVA, B.Q-PVA-GDHI, C.Q-PVA-GDHII y D. Q-PVA-GDHIII, procesados a una velocidad de inmersión en nitrógeno líquido de 18mm/min a una ampliación de 1000X.

Los espectros de infrarrojo para los criogeles Q-PVA, Q-PVA-GDHI, Q-PVA-GDHII y Q-PVA-GDHIII, se representan en la Figura 4. Los picos característicos del criogel Q-PVA situados alrededor de 3425 cm^{-1} se asocian a vibraciones de estiramiento de $-\text{OH}$ y $-\text{NH}$ y a 1650 cm^{-1} para vibraciones de estiramiento $-\text{NH}$ presentes en el quitosano. Las bandas características del PVA se observan a 3260 cm^{-1} (debido a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo $-\text{OH}$), a 2905 se observan vibraciones de estiramiento de los grupos metilenos (CH_2). A 1709 cm^{-1} son localizadas las vibraciones de estiramiento de los grupos carbonilo. En 1440 y 1330 cm^{-1} se localizan doblamientos de grupos (OH). En 1240, 1095 y 850 cm^{-1} se observan bandas de absorción atribuidas a (CH), ($\text{C}-\text{O}$) y ($\text{C}-\text{C}$), respectivamente. Aumento en la intensidad de las bandas en 1565 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) y en 1425 cm^{-1} (grupo amino primario $-\text{NH}_2$) en los espectros de los criogeles entrecruzados con glutaraldehído (Q-PVA-GDHI, Q-PVA-GDHII y Q-PVA-GDHIII) se pueden atribuir a una interacción entre estos grupos funcionales y los grupos funcionales del glutaraldehído [7].

En la figura 5 se representan los difractogramas de los criogeles de Q-PVA. Se observan dos picos característicos centrados a $2\theta \sim 28^\circ$ y 41° , picos correspondientes a la reflexión de difracción del PVA parcialmente cristalino. Además, el patrón de difracción del quitosano,

el cual es amorfo, muestra un pico achatado en $2\theta \sim 22.5^\circ$ y que es traslapado por los picos del PVA cristalino [8].

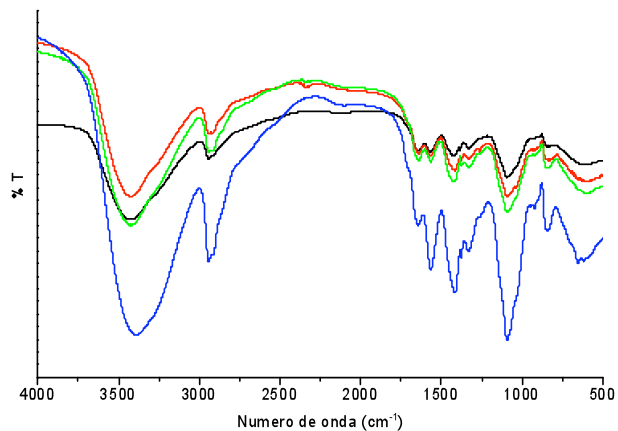


Figura 4: Espectros de Infrarrojo de los criogeles Q-PVA (negro), Q-PVA-GDHI (rojo), Q-PVA-GDHII (verde) y Q-PVA-GDHIII (azul), procesado a una velocidad de inmersión en nitrógeno líquido de 18mm/min.

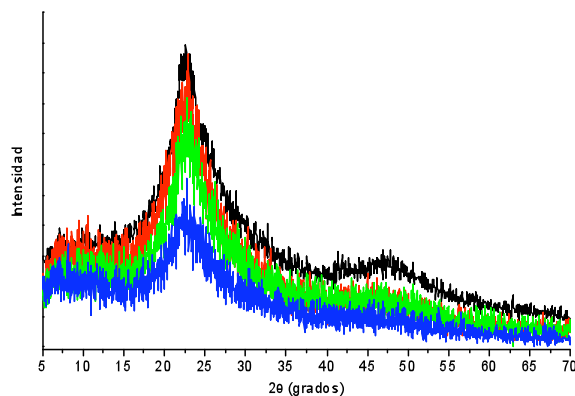


Figura 5: Difractogramas de los criogeles Q-PVA (negro), Q-PVA-GDHI (rojo), Q-PVA-GDHII (verde) y Q-PVA-GDHIII (azul), preparado mediante ISISA (18 mm/min de velocidad de inmersión)

El análisis de las curvas de DSC (figura 6) revelaban una T_g de los criogeles de Q-PVA entrecruzados y sin entrecruzar c.a. a 30°C para todas las muestras. Este valor es indicativo de una interacción química fuerte entre el quitosano y el PVA, ya que, la T_g reportada para PVA es de 78°C [8], y para el quitosano dependerá del grado de humedad que contenga la muestra[9].

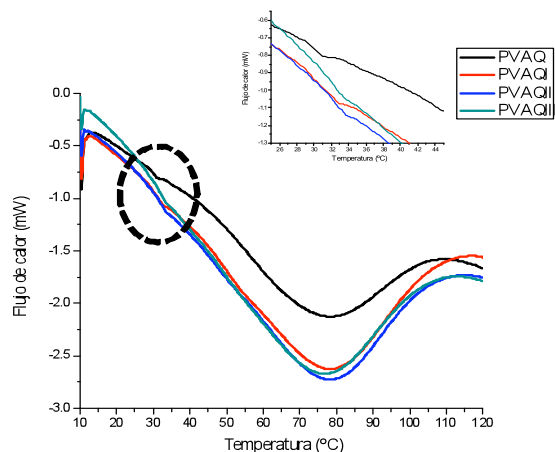


Figura 6: Termogramas de los criogeles Q-PVA (negro), Q-PVA-GDHI (rojo), Q-PVA-GDHII (azul) y Q-PVA-GDHIII (verde), preparado mediante ISISA (18 mm/min de velocidad de inmersión)

Conclusiones

La metodología ISISA (congelado unidireccional a velocidad constante y posterior liofilización) es una ruta bicompatible que permite la preparación de soportes monolíticos con una estructura porosa de microcanales y elevada área superficial, facilitando así, una adsorción eficiente.

Agradecimientos

Gracias a CONACyT por el apoyo económico. Gracias al grupo de Biopolímeros y Polímeros de Cinvestav-Querétaro al Instituto Tecnológico de Toluca y a todos los auxiliares de investigación de Cinvestav-Querétaro por la ayuda otorgada para la realización de este trabajo.

Referencias (Times New Roman 12, negritas)

1. V. I. Lozinsky, I. Y. Galaev, F. M. Plieva, I. N. Savina, H. Jungvid, B. Mattiasson. *Trends in Biotechnology*, 2003, 21, 10, 445-455.
2. F. M. Plieva, M. Karlsson, R.M. Aguilar, D. Gomez, S. Mikhalovsky, I. Y. Galaev, I. *Soft Matter*, 2005, 3, 9, 1176-1184.
3. Gutierrez, M. C.; Garcia-Carvajal, Z.Y.; Jobbagy, M.; Rubio, F.; Ferrer, M. L.; del Monte, F.; *Adv. Funct. Mater.* 2007, 17, 3505–3513.
4. Gutierrez, M. C.; Garcia-Carvajal, Z. Y.; Jobbagy, M.; Yuste, L.; Rojo, F.; Abrusci, C.; Catalina, F.; del Monte, F.; Ferrer, M. L.; *Chem. Mater.* 2007, 19, 1968.
5. C.A. Peniche, PhD Thesis, University of Habana, Cuba. 2006.
6. E. Díaz -Apodaca, M. C. Villarán-Velasco, F. Río-Pérez, C.A. Ramírez-López, L. Lorenzo- Ibarreta, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 2007, 8, 1, 20-37.
7. V. Sánchez- Guzmán, Bachelor in Science Thesis, Instituto Tecnológico de Toluca, 2009.
8. Z. Y. García-Carvajal, PhD Thesis, Complutense University of Madrid- Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid-CSIC, 2008.

DISEÑO DE MONOMEROS PREFUNCIONALIZADOS BASADOS EN COMPUESTOS CON BASE AMINA Y PIRIDINA PARA SU APLICACIÓN EN LA SÍNTESIS DE POLÍMEROS INTELIGENTES

Lisette Agüero¹, L.G. Guerrero-Ramírez², S. M. Nuño Donlucas³ e I. Katime²

1) Centro de Biomateriales (BIOMAT), Grupo de Hidrogeles. Departamento de Química Macromolecular, Universidad de la Habana, Cuba.

2) Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia Supramolecular. Departamento de Química-Física, Facultad de Ciencia y Tecnología (Campus Leioa), Universidad del País Vasco. Bilbao 48010, Spain. e-mail: gfpkaami@lg.ehu.es

3) Universidad de Guadalajara, CUCEI, Departamento de Ingeniería Química, Boul. M.García Barragán, 1451. Guadalajara, Jalisco 44430. México.

RESUMEN

Uno de los problemas más importantes relativo a la síntesis de polímeros, es el diseño de procedimientos de síntesis para obtener monómeros que proporcionen al producto final un comportamiento selectivo en virtud de cambios específicos en una variable como el pH, la temperatura, la composición de disolvente o la influencia de estímulos eléctricos. En este sentido, la reacción de sustitución nucleofílica es un método que no ha sido explotado del todo para obtener monómeros que pueden tener diferentes comportamientos en función de su estructura. Los monómeros que contienen grupos amina y piridina, son una familia de monómeros que pueden ser utilizados para dar a los productos finales una sensibilidad al pH en un rango considerable debido a que la piridina es un grupo ionizable bastante conocido. Cuando un grupo ionizable es incorporado a una red polimérica permite a la matriz exhibir una transición selectiva de un estado hinchado a uno colapsado. En este trabajo, presentamos seis monómeros basados en grupos amina y piridina que pueden ser utilizados en la polimerización radical para la síntesis de nuevos polímeros con excelentes propiedades. Los estudios realizados mediante RMN de ¹H, FTIR, UV-Vis confirman el éxito en el procedimiento de síntesis con un rendimiento superior al 90%.

1.- Introducción

Una de las estrategias más poderosas en el diseño de nuevos polímeros es la síntesis de monómeros funcionales o pre-funcionalizados que confieran a los polímeros finales propiedades que les permitan desarrollar cualidades específicas. En este sentido una de las técnicas con gran auge en la química de los polímeros es el empleo de reacciones de sustitución nucleofílica (SN); reacciones que son básicas en la química orgánica¹. Las reacciones de sustitución nucleofílica son muy útiles y en ellas un nucleófilo (rico en electrones) se enlaza selectivamente a una molécula orgánica en un punto con carga positiva (o parcialmente positiva), provocando la pérdida de un grupo químico llamado grupo saliente y, en la cual, el átomo con carga positiva o parcialmente positiva recibe el nombre de electrófilo².

Durante las últimas décadas, la síntesis de monómeros químicamente estructurados se ha centrado principalmente en las reacciones de sustitución nucleofílica (figura 1). Hay dos tipos de reacciones de sustitución nucleofílica, estas son: (i) la sustitución nucleofílica monomolecular (SN₁) y, (ii) la sustitución nucleofílica bimolecular (SN₂). La reacción SN₁ procede por etapas. En la primer etapa,

que es determinante en la velocidad de reacción, se lleva a cabo la disociación de la molécula en la que se realiza la sustitución en un ion positivo y otro ion negativo. El ion positivo es un carbocatión^{3,4} y el ion negativo es el grupo saliente. En la segunda etapa, que es muy rápida, se realiza el ataque del nucleófilo sobre el carbocatión completando la sustitución. Por otra parte, la reacción SN₂ se desarrolla en un solo paso, en el que simultáneamente se lleva a cabo el ataque del nucleófilo y la expulsión del grupo saliente^{5,6}. Si el ataque tiene lugar en un átomo de carbono quiral es muy probable que se pueda producir una inversión en la configuración, en la cual, se pase de una configuración R a una configuración S o viceversa, ya que el sustituyente puede alterar el orden de priorización de los sustituyentes⁷. Los nucleófilos pueden ser cargados negativamente o neutralmente⁸ mientras que el sustrato en el que se lleva a cabo la sustitución puede ser neutro o cargado positivamente^{7,8}. El que en muchas investigaciones recientes se tenga evidencia de que la síntesis de monómeros para sistemas específicos, implica bajos rendimientos con complejos procedimientos de síntesis⁹⁻¹², alienta aprovechar la ruta de sustitución nucleofílica para la síntesis de nuevos monómeros.

Sección Experimental

Los reactivos 4-aminometil piridina (4AMP) (Aldrich 98%), 2-aminopiridina (2AP) (Merck 98%), 2-aminometil piridina (2AMP) (Merck 98%), cloruro de acrililo (CA) (Aldrich 96, diclorometano (DM) (Aldrich 98%) y acetato de etilo (EA) (Panreac 99%) fueron utilizados como se recibieron sin someterlos a un proceso de purificación.

Síntesis de los monómeros estructurados

La 4AMP, 2AMP y 2AP, son productos comerciales. El diseño de nuevos monómeros está dirigido a que los productos finales sean sensibles al cambio de pH. Para ello se aprovecha que los grupos ionizables pueden tener un comportamiento selectivo ante variaciones del pH. La figura 2 muestra la estructura química de la N-(piridin-4-ilmetil) acrilamida (NP4MAM), N-(piridin-2-ilmetil) acrilamida (NP2MAM) y la N-(piridin-2-il) acrilamida (NP2AM) monómeros basados en compuestos derivados de la piridina que fueron sintetizados en este trabajo. La síntesis de NP4MAM, NP2MAM y NP2AM, se llevó por un procedimiento por pasos. Teniendo como guía la estequiometría de la reacción (que se presenta esquemáticamente en la figura 3), se colocó en un matraz de tres bocas la cantidad necesaria de cloruro de acrililo previamente disuelto en diclorometano (50 mL). El sistema se equipó con un condensador, un embudo de adición, y un sensor de temperatura. La mezcla de reacción se mantuvo a una temperatura de -20 ± 5 °C empleando para ello nitrógeno líquido y bajo agitación magnética constante. En el embudo de adición se colocó el reactivo precursor (4AMP, 2AMP ó 2AP) previamente disuelto en diclorometano (20 mL). Es importante señalar que es necesaria la adición de trietilamina (TEA) en calidad de agente neutralizante del ácido clorhídrico que se forma como producto secundario de la reacción (figura 3). Una vez que se alcanza la temperatura de reacción, la mezcla (reactivo/TEA) se deja gotear sobre el cloruro de acrililo. Una solución viscosa de color (que corresponde al monómero y al cloruro de trietilamina, en cada caso) es obtenida después de la adición de la mezcla reactivo/TEA. Una vez terminada la adición, el solvente residual que se encuentra en solución viscosa es extraído por rotoevaporación a 35 °C y entonces se forma un aceite de color claro que se redissuelve en agua destilada (solución A). El monómero se extrae de la solución A usando EA con ayuda de un embudo de separación. El producto final se obtiene por rotoevaporación a 40 °C.

Estudios FTIR

La figura 4 muestra los espectros de los reactivos precursores (A) y de los monómeros obtenidos (B) en cada caso. En el caso de los espectros presentados en la figura 4.A destacan las bandas de vibración más características de los compuestos aromáticos, que se encuentran en: 3060 cm^{-1} correspondiente con la vibración de estiramiento de los hidrógenos propios del anillo aromático de piridina, así como la banda en 2920 cm^{-1} causada por la vibración de los grupos CH. Por otra parte, también hay señales de confirmación en la región de $690\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ debidas a la vibración de flexión fuera de plano por los carbonos aromáticos. Como se puede observar en todos los casos, cuando se lleva a cabo la reacción de síntesis con el cloruro de acrililo (espectros B), la señal de estiramiento del grupo carbonilo (1734 cm^{-1}) aparece en todos los espectros. Esta señal corrobora el acoplamiento del grupo acrílico a la estructura del reactivo precursor. Además, se resuelve una señal en 1650 cm^{-1} que es debida al estiramiento del doble enlace carbono-carbono de los monómeros NP4MAM, NP2MAM y NP2AM; señal que se acopla con señales propias del anillo de benceno que tienen un sistema de dobles enlaces conjugados Pi y que presenta una señal característica en las cercanías de 1600 cm^{-1} . Así mismo, en todos los casos se aprecia una banda debida a la vibración del enlace CH del grupo vinilo en 1210 cm^{-1} .

Estudios de RMN

La figura 5 muestra los espectros de ^1H RMN obtenidos para la NP4MAM (A), la NP2MAM (B), y la NP2AP (C). En todos los espectros se pueden apreciar los cambios químicos de los dobles enlaces acrílicos correspondientes a la incorporación del grupo vinilo proveniente de la reacción de acoplamiento con el cloruro de acrililo (D). Por lo tanto, estas señales indican que el grupo vinilo se incorporó en todos los casos, ya que como se señala en el espectro (D), el cloruro de acrililo presenta desplazamientos químicos de sus protones en 5.9 (A), 6.3 (B) y 6.6 (C) ppm. Este cambio en el valor de los desplazamientos químicos, es un claro indicativo de que el entorno químico de estos protones cambió como resultado de la reacción de acoplamiento. En los espectros (A), (B) y (C), la señal del anillo aromático del grupo piridina se detectó en 7.3 y 8.4 ppm, 7.3, 7.7 y 8.2 ppm y 6.8, 7.5 y 8.1 ppm, respectivamente. Estas señales se presentan a diferentes desplazamientos químicos que al de los precursores en cada caso, siendo 7,2 y 8,3 ppm para la 4AMP, 7,2, 7,6 y 8,3 ppm para la 2AMP y 6,7, 7,5 y 8,0 ppm para la 2AP.

Estudios UV-Vis

Como puede observarse en la figura 6, una vez que la reacción de sustitución nucleofílica ha tenido lugar, es posible apreciar una diferencia notable entre los espectros de los productos y de los reactivos precursores. En el caso del monómero NP4MAM (A) existe un desplazamiento en la banda de absorción máxima de un valor de 261 a 274 nm. Esto es debido a que al incorporarse el grupo vinilo en la molécula precursora el doble enlace ejerce un efecto batocrómico. En cambio en el caso del monómero NP2MAM (B) ocurre lo contrario debido a la incorporación del doble enlace vinílico a la estructura molecular del precursor. El espectro (C) presenta ambos comportamientos, en una primera instancia se resuelve un desplazamiento batocrómico de 230 a 240 nm en la primer banda de absorción y un efecto hipsocrómico de 293 a 286 nm en la segunda banda de absorción. Esto puede ser debido a la estructura de la 2AP y a que este reactivo no posee el grupo metilo sustituyente que si poseen tanto la 4AMP como la 2AMP.

Conclusiones

La síntesis de monómeros químicamente estructurados por medio de reacciones de sustitución nucleofílica, es una fácil ruta para obtener precursores susceptibles de desarrollar polimerización radical. Los polímeros obtenidos pueden ser usados en diversas áreas de la ciencia química debido a sus propiedades específicas (como sensibilidad al pH) y su potencial capacidad para actuar ante variaciones en el entorno químico. El análisis por espectroscopia UV-Vis, FTIR y RMN confirman el éxito de la síntesis de una nueva serie de monómeros: NP4MAM, NP2MAM y NP2AM.

Agradecimientos

El apoyo financiero para este trabajo fue proporcionado por el MCYT (Número de proyecto: MAT2006-11662-C03-01) y las becas del Ministerio de Asuntos Exteriores y Cooperación, España (MAEC-AECI) y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, México (CONACyT).

Referencias

- 1) J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4th ed., Wiley, New York, 1992.
- 2) J. P. Clayden, N. Greeves, S. G. Warren, P. D. Wothers (2000), *Organic Chemistry* (1st ed.), Oxford: Oxford University Press, pp. 407-445, ISBN 978-0-19-850346-0.
- 3) R. A. Rossi, R. H. de Rossi, Aromatic Substitution by the $S_{RN}1$ Mechanism, ACS Monograph Series No. 178, American Chemical Society, 1983[ISBN 0-8412-0648-1].
- 4) N.S.Imyanitov. Electrophilic Bimolecular Substitution as an Alternative to Nucleophilic Monomolecular Substitution in Inorganic and Organic Chemistry. *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1990**; 60 (3); 417-419.
- 5) Sudimack J., Lee R. J., *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2000**, 41, 147.
- 6) Thamizharasi S., Gnanasundaram P., Balasubramanian S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 88, 1817-1824.
- 7) Krapcho A. P., Kuell C. S., *Synthetic Commun.*, **1990**, 20, 2559.
- 8) Leyre Pérez-Álvarez, Virginia Sáez-Martínez, Estíbaliz Hernáez, Issa Katime. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2009** DOI: 10.1002/macp.200900070.
- 9) L. Pérez, V. Sáez, E. Hernáez, E. Rodríguez and I. Katime, *Polym. Int.* **54** (2005), p. 963.
- 10) L.G. Guerrero-Ramírez, S.M. Nuño-Donlucas, L.C. Cesteros and I. Katime. *Material Chemistry and Physics. Volume 112, Issue 3*, **2008**, Pages 1088-1092.
- 11) L.G. Guerrero-Ramírez, S.M. Nuño-Donlucas, L.C. Cesteros and I. Katime. *Journal of Physics Conference Series*. **2008** J. Phys.: Conf. Ser. 127 012010.
- 12) Arshady R., *Macromol. Chem. Adv. Polym. Sci.*, **1994**, 11, 3.
- 13) Matthew Kwok Wai Choi and Patrick H Toy. *Tetrahedron Volume 60, Issue 12*, 15 **2004**, 2903-2907.
- 14) Frederik C. Krebs and Mikkel Jørgensen. *Macromolecules*, **2002**, 35 (27), 10233–10237.
- 15) Youngman, M. A.; Dax, S. L. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 6347–6350.
- 16) Frechet, J. M. J.; Nuyens, L. J. *Can. J. Chem.* **1976**, 54, 926–934.
- 17) Borhan, B.; Wilson, J. A.; Gasch, M. J.; Ko, Y.; Kurth, D. M.; Kurth, M. J. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7375–7378.
- 18) Toy, P. H.; Janda, K. D. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 546–554.
- 19) Choi, M. K. W.; Toy, P. H. *Tetrahedron* **2003**, 59, 7171–7176.
- 20) Snyder, D. C. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2638–2639.

Figuras:

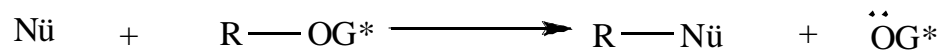


Figura 1. Reacción de sustitución nucleofílica convencional (SN). (*) Grupo saliente (OG).

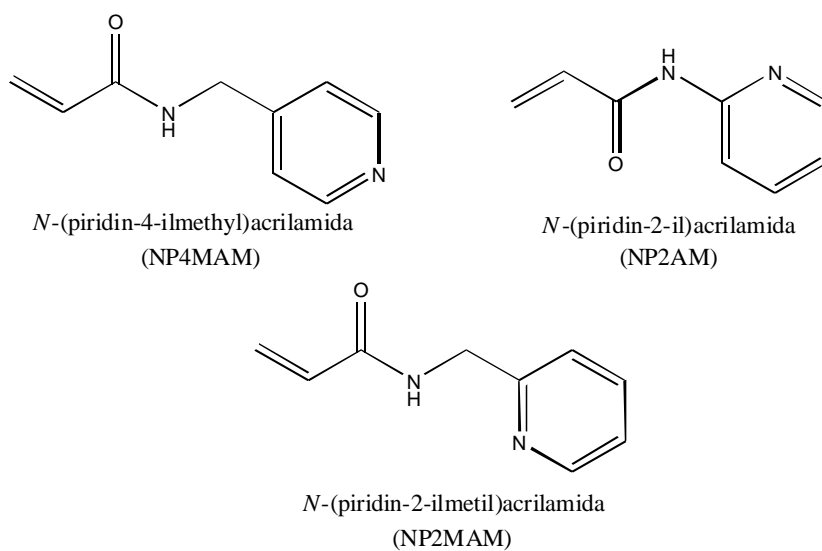


Figura 2. Estructura química de los monómeros basados en piridinas.

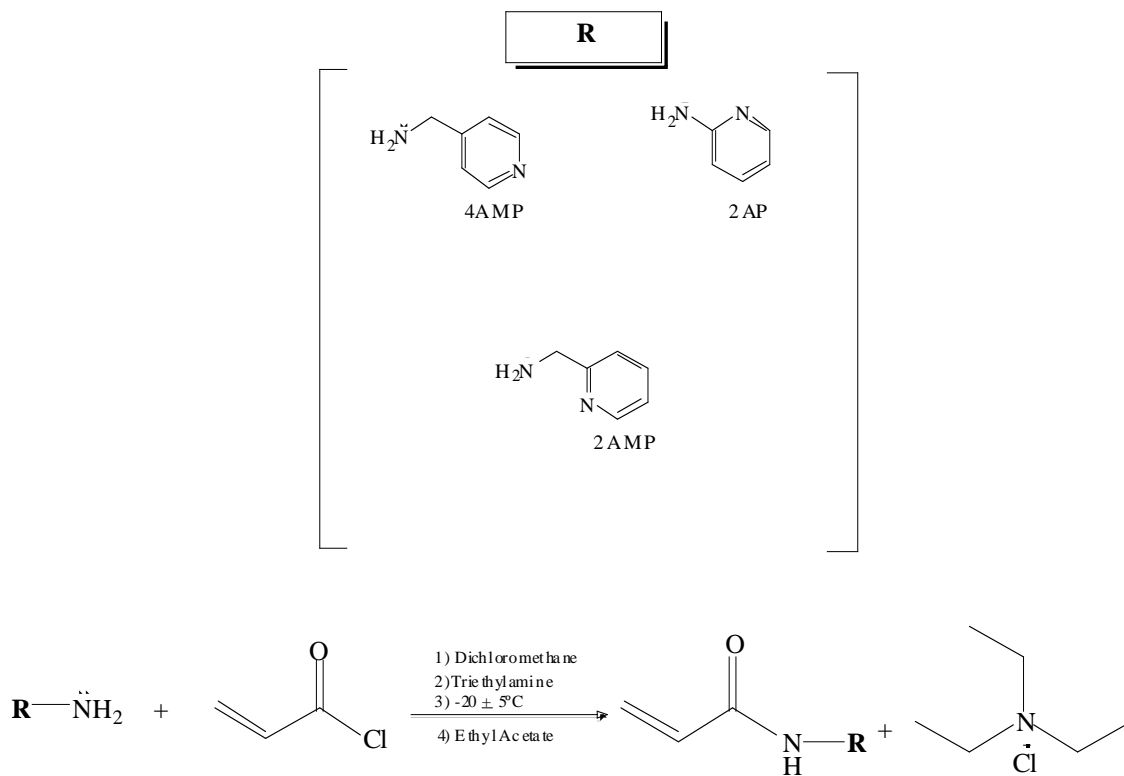


Figura 3. Estequiometría de la reacción de síntesis para la obtención de monómeros estructurados.

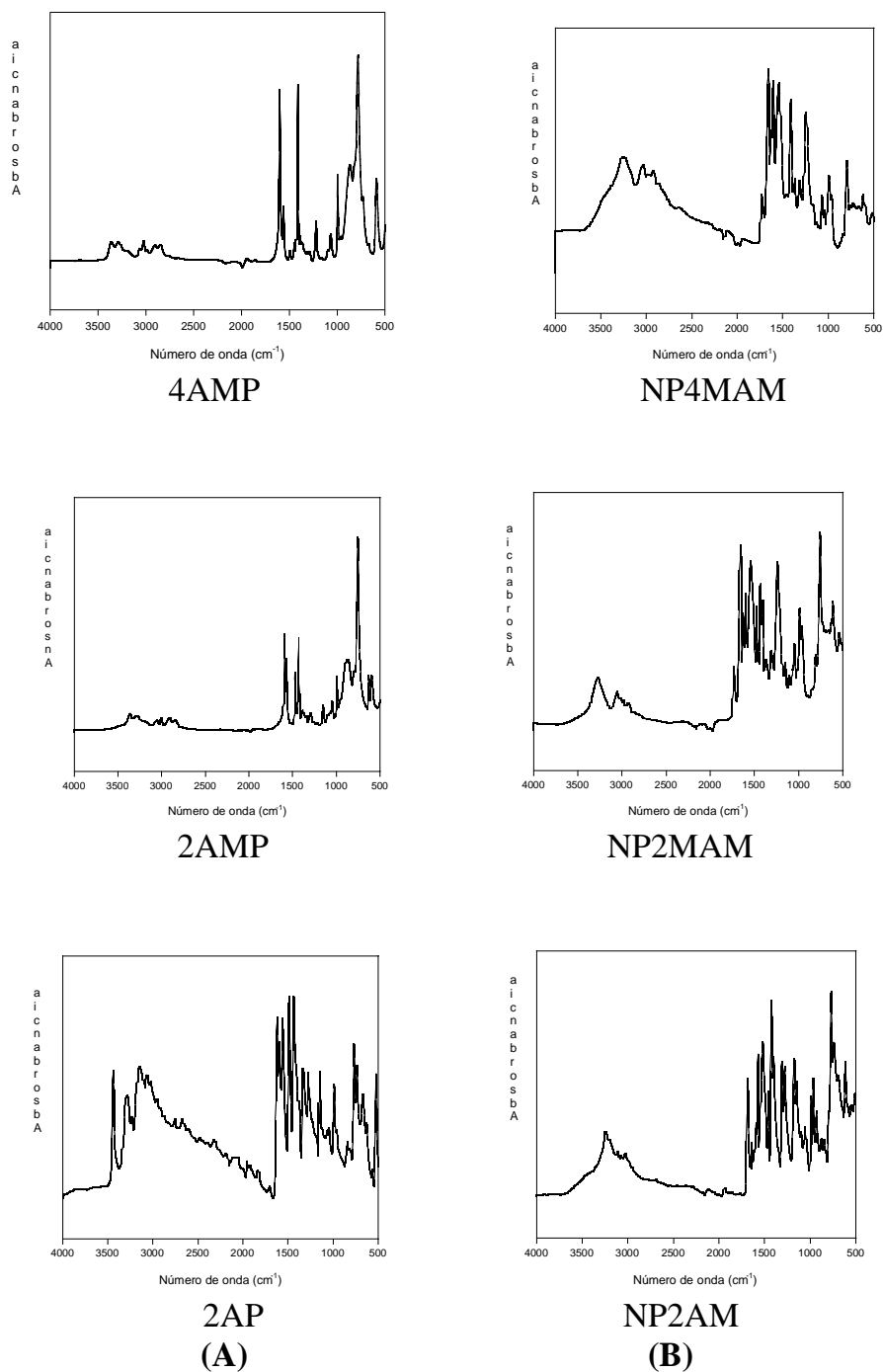


Figura 4. Espectros de (A) reactivos precursores y (B) monómeros pre-funcionalizados sintetizados por medio de reacciones de sustitución nucleofílica (S_N2).

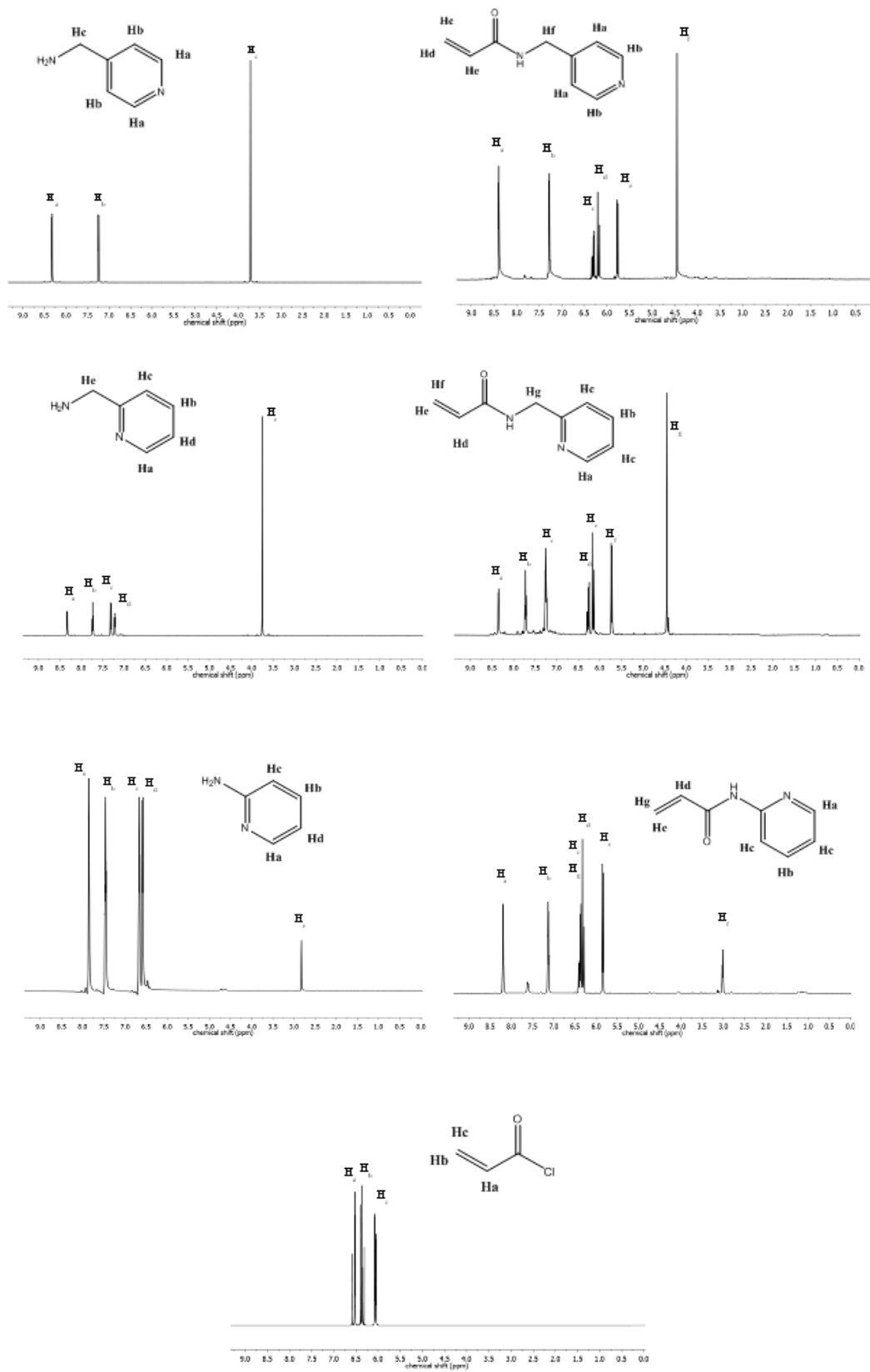
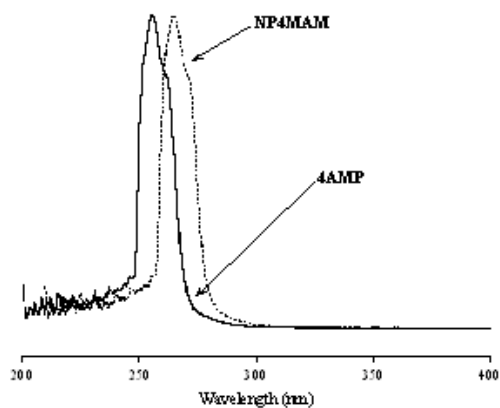
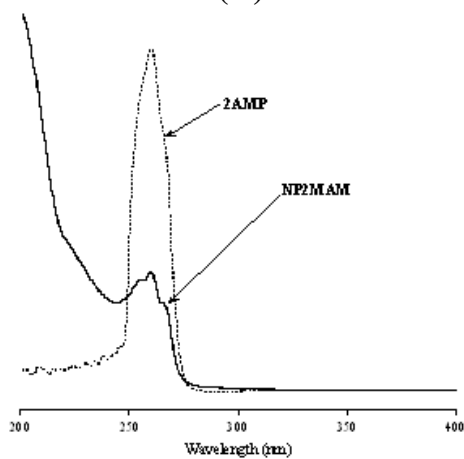


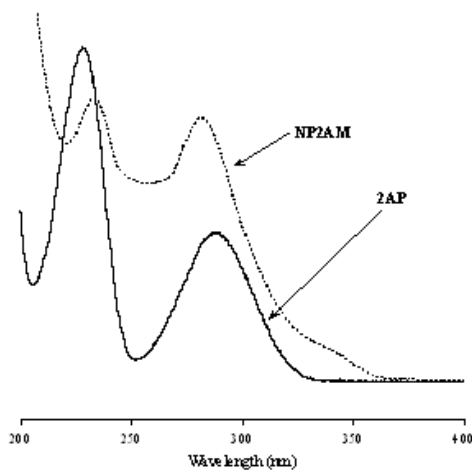
Figura 5. Espectros RMN ^1H de NP4MAM (A), NP2MAM (B), NP2AP (C) y CA (D).



(A)



(B)



(C)

Figura 6. Espectros UV-Vis de los reactivos precursores y de los monómeros pre-funcionalizados. (A) 4AMP-NP4MAM, (B) 2AMP-NP2MAM y (C) 2AP-NP2AP.

NANOPARTÍCULAS DE PLATA EN ÁCIDO POLILÁCTICO – POLIETILENGLICOL PARA LA OBTENCIÓN DE UN COMPOSITO BIOCIDA

L. Constantino¹, H. De-Alva¹, A. Martínez^{2,3}, N. Díaz¹ y J. Rivera¹

¹Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Departamento de Estudios de Posgrado e Investigación, Juventino Rosas y Jesús Urueta s/n, 89440, Cd. Madero, Tamps., México – lccl_85@yahoo.com.mx, hde_alva@hotmail.com, npatdiaz@hotmail.com, jriveraarmenta@yahoo.com; ²Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada – analaura@fata.unam.mx; ³ Instituto Tecnológico de Querétaro - cylaura@yahoo.com.

Resumen – Compositos de ácido poliláctico – polietilenglicol (PLA-PEG) con nanopartículas de plata se sintetizaron empleando un método sencillo y rápido para la elaboración de las nanopartículas de plata, el cual utiliza el PEG como agente reductor y estabilizador en ausencia de otro reactivo. Las nanopartículas de plata se estudiaron por FITR, mientras que las propiedades de los compositos fueron caracterizadas por FTIR y DMA. Comprobándose la generación de un material estable, conteniendo partículas de plata a escala nanométrica, con posibles aplicaciones en el campo de la medicina y/o el empaqueo de alimentos.

Introducción

En los últimos años la nanotecnología ha adquirido mayor importancia, ya que la generación de materiales a escala nanométrica les provee nuevas y mejores propiedades. Entre estos materiales se destacan las nanopartículas de plata, las cuales además de presentar propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas únicas, se destacan por su alta actividad biocida.

Otra rama que igual se ha desarrollado ampliamente en los últimos años, tanto por conciencia como por necesidad, es la generación de nuevos materiales que sean agradables con el medio ambiente, como los biopolímeros, llamados así por ser de origen natural (no provienen de recursos no renovables) y porque se degradan relativamente en mucho menos tiempo. El polietilenglicol (PEG) y ácido poliláctico son biopolímeros que se destacan por ser biodegradables y biocompatibles por lo que actualmente son grandemente utilizados en medicina y empaqueo de alimentos, entre otras ramas.

Sección Experimental

Materiales

El PLA ($M_n = 98497$ g/mol) fue proporcionado por la compañía PLAFUSA. Todos los demás reactivos fueron adquiridos de la compañía Sigma Aldrich y éstos, al igual que el PLA, fueron empleados sin ningún tratamiento adicional de purificación.

Síntesis de las nanopartículas de plata

Una cantidad de nitrato de plata (100, 64 y 32 mg) se disolvió en 4 g de PEG ($M_n = 2000$ g/mol) con agitación y temperatura constante de 80 °C durante una hora [1]. Finalmente se dejó enfriar a temperatura ambiente, obteniéndose una muestra sólida.

Síntesis del copolímero

Para obtener un copolímero en relación molar 75/25 de PLA/PEG se pesaron las cantidades adecuadas de cada homopolímero y se disolvieron en diclorometano (DCM), posteriormente se añadió el catalizador dimetilaminopiridina y el agente de acoplamiento dicitclohexilcarbodiimida. La reacción se llevó a cabo en ambiente de nitrógeno y con agitación y temperatura ambiente constantes por 24 horas. Finalmente el copolímero obtenido se secó a temperatura ambiente por 24 horas y posteriormente en una estufa a 45 °C por otras 24 horas [3].

Síntesis del composito

Se disolvieron 10 g del copolímero PLA/PEG en 40 ml de DCM y posteriormente fueron agregadas las nanopartículas de plata en suspensión. Una cantidad de muestra sólida se disolvió DCM antes de mezclar las nanopartículas con el copolímero.

Caracterización

La morfología de las nanopartículas de plata obtenidas por ambos métodos fue caracterizada por espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR, Perkin Elmer). Los compositos se caracterizaron por medio de un análisis mecánico dinámico (DMA, modelo 2989 TA Instruments) para determinar sus propiedades mecánicas en función de la temperatura como su temperatura de transición vítrea (T_g). El análisis por FTIR se realizó aplicando las nanopartículas en suspensión en DCM entre placas de KBr. El DMA se aplicó con una velocidad de calentamiento de 3 °C / min en el rango de 30 a 150 °C.

Resultados y Discusión

Trabajos anteriores reportan que en la síntesis de nanopartículas de plata, el PEG puede actuar como agente reductor y como estabilizador a la vez [1,4]. La Fig. 1 representa el análisis FTIR realizado a la muestra sólida obtenida tras la síntesis de las nanopartículas para una concentración de 64 mg (b) y disuelta en DCM, en este espectro se destaca la presencia de algunos picos nuevos en 1638, 1750 y 1961 cm^{-1} con respecto al PEG puro (a), los dos primeros se relacionan con el grupo carbonilo (C=O), confirmando la oxidación de las moléculas del PEG y sugiriendo que se lleva a cabo la reacción propuesta en bibliografía y mostrada en la figura 2, la cual representa la oxidación del grupo hidroxilo en el PEG para la formación de nanopartículas de plata por el calentamiento de la sal metálica en ausencia de cualquier otro agente reductor [1, 4]. Por su parte, el pico presente a 1961

cm^{-1} se relaciona con la presencia de un doble enlace entre carbonos, el cual de igual manera puede atribuirse a la oxidación del PEG [4]. Espectros muy similares se obtuvieron para 32 y 100 mg de AgNO_3 durante la síntesis.

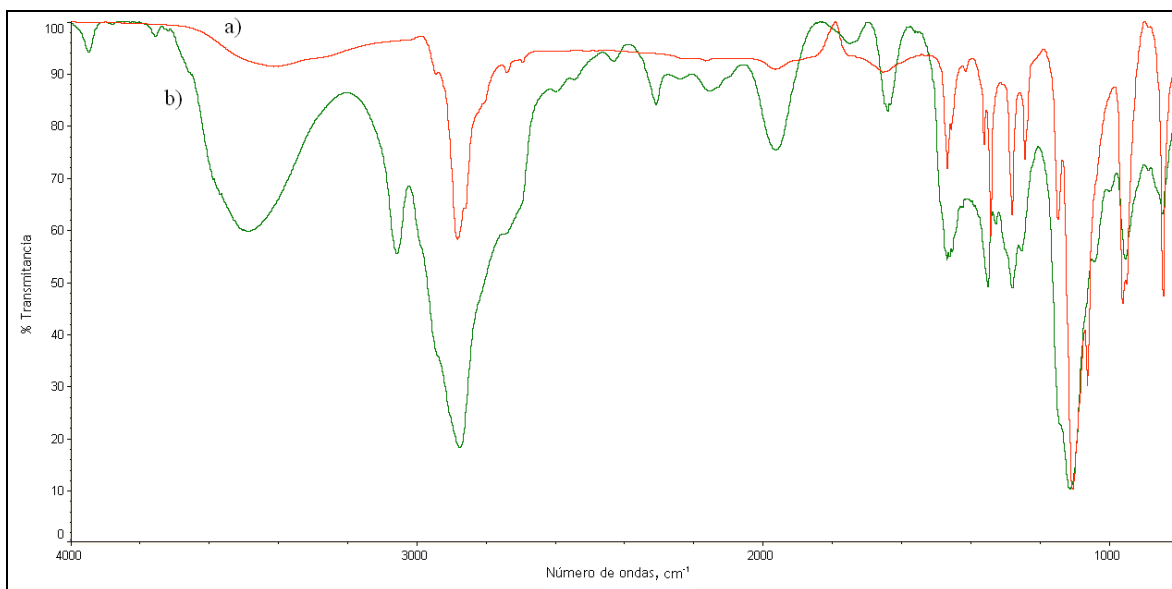


Figura 1 – Espectro FTIR de: a) el PEG y b) la muestra sólida de nanopartículas de plata (sintetizadas con 64 mg de AgNO_3) diluida en DCM.

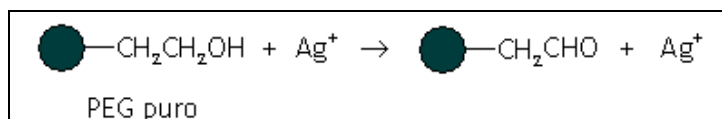


Figura 2 – Reacción supuesta en la síntesis de nanopartículas de plata [1].

El compuesto, a simple vista, tiene una coloración café en toda su superficie (Figura 3-b) a diferencia del color blanco que presenta el copolímero libre de plata (Figura 3-a), lo cual sumado a la ausencia de puntos oscuros o áreas claras, hace pensar que las nanopartículas se encuentran distribuidas de manera uniforme en el copolímero.

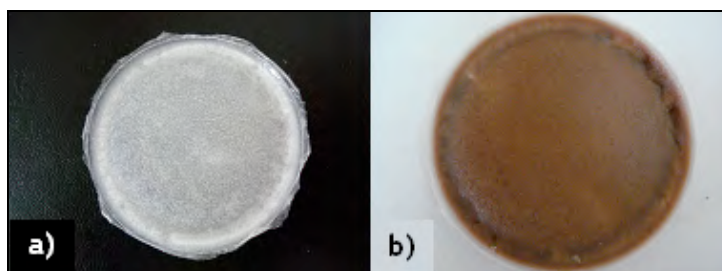


Figura 3 – Fotografía del a) copolímero 75-25 y el b) compuesto con 0.32% peso de plata.

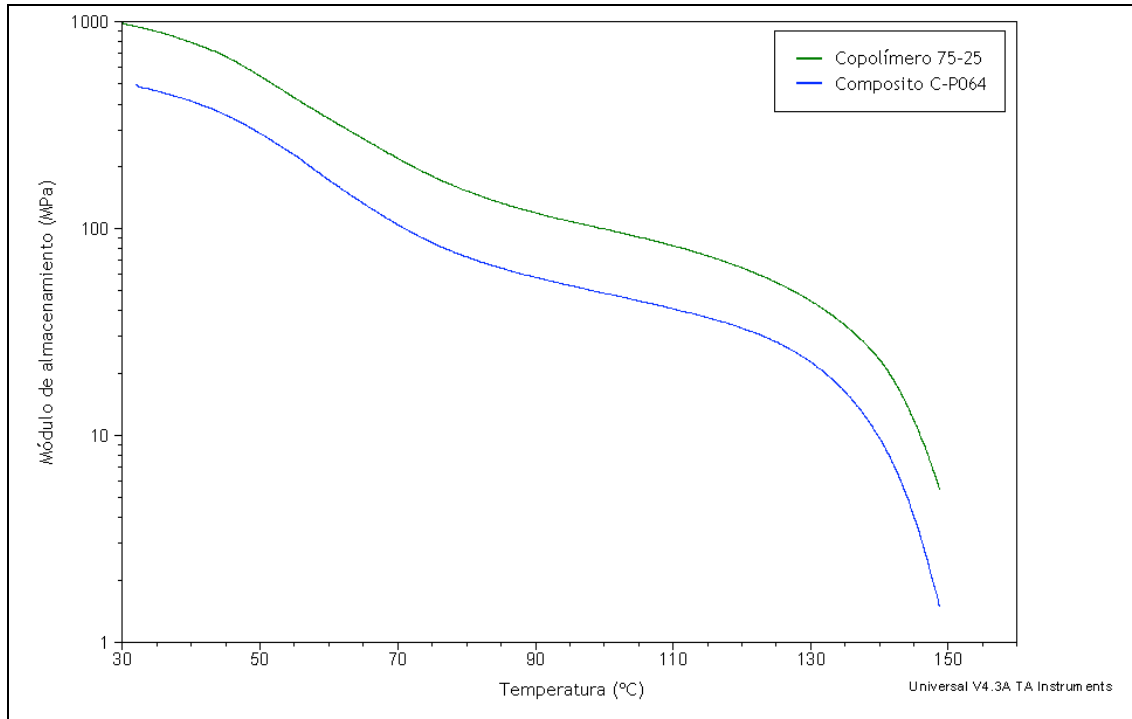


Figura 4 – DMA del copolímero y el composito (0.32% peso de plata), módulo elástico contra temperatura.

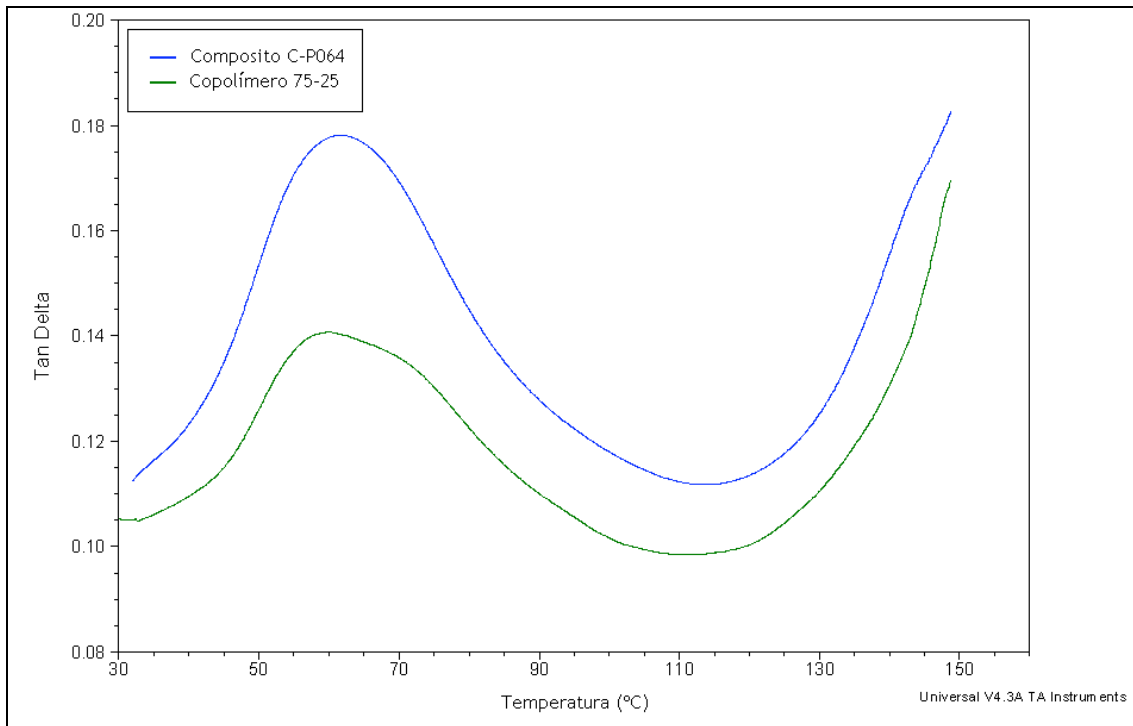


Figura 5 – DMA del copolímero y el composito (0.32% peso de plata), tangente delta contra temperatura.

Finalmente el análisis DMA, ilustrado en las Figuras 4 y 5, representa las propiedades térmicas y mecánicas del composito obtenido. En la figura 4 se presenta una gráfica de la variación del módulo elástico con la temperatura, notándose un comportamiento similar para el copolímero y el composito, decreciendo suavemente el módulo de almacenamiento y pasando por las etapas de transición vítrea, de comportamiento tipo hule, hasta llegar a su fusión. Sólo cabe resaltar que contrario a lo esperado, el composito presenta todo el tiempo un menor módulo elástico en comparación al copolímero libre de plata. Por su parte, el termograma contra tangente delta (Figura 5), nos ilustra de una manera mucho más clara la presencia de una temperatura de transición vítrea (T_g) a los 60 °C para el copolímero, la cual aumenta ligeramente a 62 °C para el composito.

Conclusiones

Se logró la síntesis de un composito hecho a partir de PLA-PEG y nanopartículas de plata elaboradas a partir de un método sencillo y relativamente rápido en comparación con otros existentes. La estabilidad térmica del material no varió por mucho en comparación con el copolímero libre de plata, debido tal vez a la mínima cantidad que se agregó de ésta al composito, sin embargo presentó un comportamiento inverso al esperado al comportarse de manera menos elástica (con un menor módulo de almacenamiento).

Agradecimientos

A CONACYT por la beca No. 213741 otorgada a Liliana Constantino. Agradecimientos especiales al M.C. Emilio Trejo y el Dr. Carlos Velasco por su orientación en la realización del presente proyecto.

Referencias

1. C. Luo; Y. Zhang; X. Zeng; Y. Zeng; Y. Wang. *Journal of Colloid and Interface Science* 2005, 288, 444.
2. G. A. Martínez-Castañón; N. Niño-Martínez; F. Martínez-Gutiérrez; J. R. Martínez-Mendoza; F. Ruiz. *J. Nanopart. Res.* 2008, 10, 1343.
3. M. Wang; W. Chen; H. Zhang; X. Li; Y. Zhang; K. Yao; F. Yao. *European Polymer Journal* 2007, 43, 4683.
4. C. Dong-Hwang; H. Yan-Wen. *J. of Colloid and Interface Science* 2002, 255, 299.

EFFECTO DE DIFERENTES TRATAMIENTOS DE ACTIVACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE MEMBRANAS HECHAS DE QUITOSANA Y ÁCIDO GLUTÁRICO

G. García¹, J. Ramos¹, I. I. Rangel², J. Turrado¹, R. González¹

¹Universidad de Guadalajara – Garcia_gabriella@hotmail.com, jramosq@dmcyp.cucei.udg.mx, jturrado@dmcyp.cucei.udg.mx, ricagcruz@gmail.com; ²Universidad Juárez Autónoma de Tabasco – idalia.rangel@dacb.ujat.mx;

La quitosana es uno de los biopolímeros más abundantes en la naturaleza y muy versátil para utilizarse en diversas aplicaciones, entre ellas la formación de membranas. En este trabajo se realizaron estudios de las propiedades fisicoquímicas de las membranas preparadas en solución acuosa de 1g de quitosana con 1g de ácido glutárico. La función del ácido glutárico fue el de entrecruzar las cadenas poliméricas de la quitosana, mediante la formación de grupos amida. Se estudiaron tres modos de activación de la reacción de formación de la amida: temperatura, ultravioleta y tratamiento con plasma frío. El tratamiento a varios tiempos e intensidades de plasma, así como el tratamiento con ultravioleta, no resultaron ser efectivos para las condiciones buscadas, mientras que el tratamiento térmico a 100 °C aparentemente sí funcionó en la formación del grupo amida, ya que al agregar soluciones neutras, ácidas o básicas, las membranas aparentemente no presentan degradación.

Introducción

La quitosana es un polisacárido lineal que se obtiene por desacetilación extensiva de la quitina, cuya estructura es de β -(1-4)-2-amino-2-deoxy-p-D-glucano, sus unidades D-glucosamina, algunas de las cuales se hallan acetiladas, se encuentran unidas entre sí por enlaces del tipo $\beta(1\rightarrow4)$ glicosídicos.

A la quitosana presenta numerosas aplicaciones en diversas áreas como es en biotecnología, medicina, farmacéutica, producción de papel, tratamiento de aguas, agricultura, cosmetología, entre otras; esto debido a sus características: biodegradable, biocompatible, atóxico, actividad antimicrobiana y por su versatilidad en sus propiedades físicas y químicas.

La solubilidad de la quitosana depende del grado de desacetilación, para el uso comercial se encuentra entre el 75% y el 80%; además es sabido que para estas condiciones es soluble en medio ácido, se han reportado valores de pH donde marcan que en derredor de 5.8-5.9 empieza a precipitarse.

La facilidad de producir películas de quitosana ha generado gran especulación para el planteamiento de diversas investigaciones; lo interesante de todo esto es que cada investigación es realizada para un fin distinto y por lo tanto da como resultado una variada aplicación en distintos campos de la ciencia.

Lo que se plantea en este trabajo es la formación de películas de quitosana entrecruzadas por medio de ácido glutárico, este ácido facilita el entrecruzamiento debido a que en cada extremo de la molécula posee un grupo carboxílico capaz de reaccionar con los grupos amino de la quitosana y así formar grupos amida. Esto es con el fin de que se obtenga una

membrana con una mayor estabilidad a distintos valores de pH. Además se plantea la forma de buscar el medio más eficiente para la realización de esta reacción.

Sección Experimental

Se preparó una solución acuosa al 1% de ácido glutárico, posteriormente se le agrego 1g de quitosana (desacetilada de 75-85%) y se mezcló hasta que la solución quedó homogénea; consecutivamente se obtuvieron membranas de quitosana-ácido glutárico al dejar evaporar el agua de la solución a condiciones ambientales. Las películas fueron tratadas por tres diferentes métodos para la activación de la reacción de formación de la amida: tratamiento con plasma frío, radiación ultravioleta y tratamiento térmico.

Tratamiento con plasma frío: se colocó una membrana dentro del recipiente donde se genera el plasma y se realizó vacío de 158 mTorr y durante un minuto se generó plasma en potencia baja; después, se incrementó el tiempo de contacto con plasma a 10 min y a 15 min. Se colocó otra membrana a 125 mTorr durante un minuto en potencia baja y dos minutos en potencia media, a esta misma se le aumentó el tiempo de contacto a 15 minutos nuevamente a potencia media. A potencia alta se trató otra película durante 10 min.

Radiación ultravioleta: en este tratamiento se dejó una membrana durante el lapso de 10 minutos en irradiación de ultravioleta de 400nm de longitud de onda, una segunda membrana fue irradiada durante 40 min y una tercera durante 110min.

Tratamiento Térmico: se puso en contacto una película de la solución a una temperatura de 60°C y se le fue incrementando la temperatura hasta 110°C.

Después de los anteriores tratamientos, las membranas se cortaron en pequeños trozos y se colocaron en agitación en diferentes ambientes de pH (ácido, neutro, básico) durante 72hr y se observó el comportamiento de las membranas en los diferentes sistemas.

Resultados y Discusión

El tratamiento con plasma frío a diferentes intensidades y tiempos de aplicación no facilitó la formación de la amida por lo que suponemos no se dio entrecruzamiento de las cadenas de quitosana y el ácido glutárico. Lo anterior también se fundamenta en el hecho de que al agregar las membranas tratadas con plasma frío al agua, estas simplemente se disolvieron como se aprecia en la figura 1.

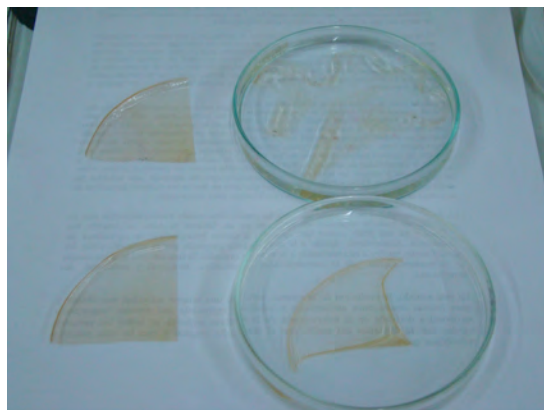


Figura 1. Membrana después de tratamiento con plasma, superior: agua destilada, inferior: en NaOH 0.2N.

El tratamiento con radiación ultravioleta tampoco logró la activación de la formación del entrecruzamiento ya que se observaron los mismos efectos de disolución de las membranas en agua destilada.

El aumento de temperatura en el tratamiento térmico parece favorecer el entrecruzamiento con la formación de grupos amida. Sin embargo, la conducta que dio durante el tratamiento térmico fue en un inicio muy parecido al de los casos anteriores, pero conforme la temperatura aumentaba se fue dando una respuesta más aceptable en los distintos puntos de pH, además se observó que la temperatura óptima fue de 100°C. Aunque se observa una pérdida de materia que se reportada en la Tabla 1.

Tabla 1. Perdida de materia sobre películas expuestas a 100°C.

Medios \ Tiempo	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)
Ácido	0.1204	0.0810	0.1020	0.0644
Neutro	0.0830	0.0493	0.0704	0.0430
Básico	0.1072	0.055	0.1127	0.0552

Como se puede observar en la Tabla 1, si disminuyó el peso considerablemente, aunque a simple vista no se aprecia este efecto sobre las membranas. Debido a estos resultados se cuestionó sobre la pérdida de materia por exceso de ácido, por lo que se prosiguió a la elaboración de membranas con distintas concentraciones de éste. Se inicio con 0.50% en peso de ácido glutámico pero la manipulación de estas películas fue complicada, por lo que se aumento el grado de concentración del ácido al 0.75% pero también se observo una pérdida de peso (Tabla 2).

Tabla 2. Perdida de materia sobre películas expuestas a 100°C y 0.75% de ácido.

Medios \ Tiempo	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)
Ácido	0.1296	0.0767
Neutro	0.1491	0.0938
Básico	0.1341	0.0630

Como se puede ver, haciendo una proporción de la masa final entre la inicial, disminuye un poco la pérdida de masa pero no es un cambio considerable.

En la figura 2 se observa las membranas sin tratamiento alguno y con tratamiento térmico, después de 72 horas en solución ácida 2M de H₂SO₄, se puede apreciar que si bien la membrana se rompe, sigue manteniendo buena consistencia mecánica.

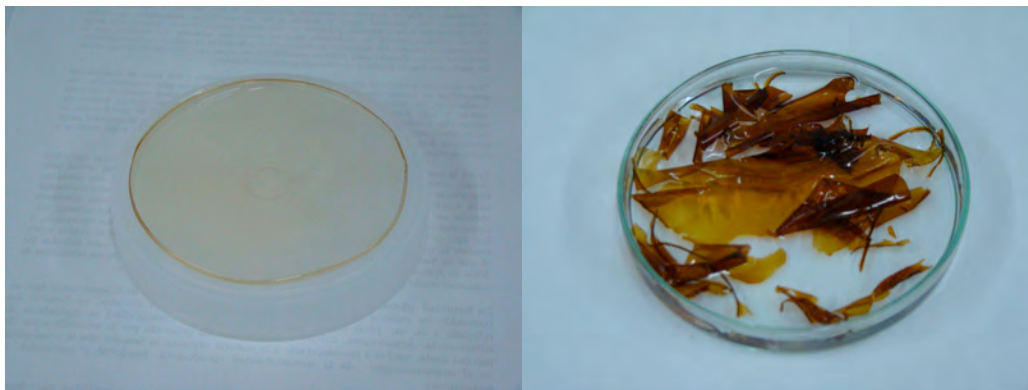


Figura2. Izquierda: Membrana recién formada, derecha: membrana con tratamiento térmico 72 hrs en solución de H₂SO₄ 2M.

Conclusiones

El entrecruzamiento de la quitosana mostro darle estabilidad en distintos puntos de pH; se observó una pérdida de materia que creemos es debida al exceso de ácido, como se determino a menor concentración posterior de ácido. Sin embargo, no se descarta que el polímero de quitosana pueda también ser afectada por las condiciones extremas de pH. Con lo anterior se demuestra que el tratamiento térmico es efectivo para activar la formación de enlace tipo amida en estas mezclas de reactivos, que finalmente dan mejores características de estabilidad química y física.

Referencias

1. S. Fuentes, P. J. Retuert, A. Ubilla, J. Fernandez, and G. Gonzalez, *Biomacromolecules* 2000, 1, 239-243
2. Cristóbal Lárez Velásquez, *Revista Iberoamericana de Polímeros* 2003, 4(2)
3. Hitoshi Sashiwa, Norioki Kawasaki, Atsuyoshi Nakayama, Einosuke Muraki, Noboru Yamamoto, and Sei-ichi Aiba, *Biomacromolecules* 2002, 3, 1126-1128
4. C.A. Peniche, PhD Thesis, University of Habana, 2006.

MEMBRANAS DE POLIURETANO MODIFICADAS CON NANOTUBOS DE CARBONO ACTIVADOS PARA LA REMOCION DE Pb^{+2} EN SOLUCIONES ACUOSAS.

E. E. Perez-Ramirez¹, C. Velasco-Santos^{2,3}, J. L. Rivera-Armenta¹, A. B. Morales-Cepeda¹, H. E. de Alva-Salazar¹.

¹Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, División de Estudios de Posgrado e Investigación, , Juventino Rosas y Jesús Urueta s/n, C. P. 89440, Ciudad Madero, Tamps., México - eepr84@hotmail.com, jlriveraarmenta@yahoo.com, acepeda71@yahoo.com, hde_alva@hotmail.com. ² Instituto Tecnológico de Queretaro- cvelasco@itq.edu.mx. ³Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA)-carlosv@fata.unam.mx.

Resumen – Se incorporaron nanotubos de carbono activados en membranas de poliuretano, con la finalidad de aprovechar las propiedades de adsorción de metales en los nanotubos. El nanocomposito de poliuretano-nanotubos de carbono fue hecho con el propósito de remover partículas metálicas de Pb^{+2} contenidas en soluciones acuosas. Para la elaboración del nanocomposito primero se hizo la oxidación de los nanotubos de carbono con una mezcla de HNO_3 y H_2SO_4 , manteniendo una temperatura constante de $80^\circ C$ y variando el tiempo de oxidación (1 a 3 horas) para ver la influencia de este parámetro en la formación de grupos activos en la superficie de los nanotubos. Posteriormente se llevó a cabo la síntesis del poliuretano en fase acuosa en la cual fueron agregados los nanotubos de carbono en diferentes porcentajes de concentración (0.5, 1 y 1.5%) para formar el nanocomposito. Mediante la técnica de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) se determinaron los grupos funcionales presentes en los nanotubos de carbono siendo los principales grupos hidroxilo, carboxilo y carbonilo. El análisis Dinámico Mecánico se utilizó para hacer las pruebas dinámico-mecánicas (modulo de elasticidad) de la membrana de PU primeramente y después las de la membrana modificada.

Introducción

En los últimos años, la contaminación del medio ambiente por metales pesados tales como cadmio, cromo, cobre, plomo, mercurio y zinc han recibido considerable atención mundial debido a su toxicidad que puede provocar nauseas, convulsiones, cáncer, problemas renales, efectos secundarios en el metabolismo, por mencionar algunos efectos[1]. Algunos métodos incluyendo físicos y químicos han sido empleados para combatir la contaminación provocada por los metales pesados, de los cuales la adsorción el método más comúnmente empleado debido a su simplicidad y facilidad.

La nanotecnología promete beneficios de todo tipo, desde aplicaciones médicas nuevas o más eficientes hasta la solución de problemas ambientales y muchos otros. Uno de los más importantes nanomateriales de este campo son indudablemente los nanotubos de carbono (CNTs). Estos materiales presentan excelentes propiedades mecánicas, químicas, eléctricas y además tienen una capacidad excepcional en la remoción de impurezas del medio acuoso, entre las que se encuentran las partículas de Pb^{+2} . Esto, unido a su gran área superficial y a la posibilidad de llevarlos a un proceso de oxidación para funcionalizarlos, los hace aptos para su uso en la filtración tanto de líquidos como de gases que en la actualidad juega un papel importante para ayudar a contrarrestar la contaminación de los sistemas acuíferos y del medio ambiente[2].

El proceso del tratamiento químico y térmico podría tener gran impacto en la capacidad de adsorción de CNTs para la remoción de los iones de metales, porque el funcionamiento de los materiales de carbón es determinado principalmente por la naturaleza y la concentración de los grupos funcionales superficiales. La oxidación de CNTs con el ácido nítrico es un método eficaz para quitar el carbón amorfo, el negro de carbón y las partículas de carbón introducidos en su proceso de preparación [3]. Se sabe que la oxidación de la superficie del carbón puede ofrecer no sólo una estructura superficial más hidrofílica, sino también un número más grande de grupos funcionales que contienen oxígeno, que permiten aumentar la capacidad de intercambio iónico del material de carbón [4].

Sección Experimental

Materiales

Los nanotubos de carbono a emplear del tipo multipared producidos por la técnica de deposición química de vapor CVD y suministrados por la empresa **Nanosun**. Para la oxidación de los nanotubos de carbono se requirieron HNO₃ (70%) y H₂SO₄ (95-98 %), además para la silanización de los nanotubos de carbono se empleó el 3-Mercaptopropil trimetoxisilano (3-MPT), etanol y acetona. Todos estos materiales fueron proporcionados por Sigma Aldrich. Para la síntesis del poliuretano se empleó el polioxipropilenglicol (solución A) y toluendiisocianato (TDI, solución B) proporcionados por la compañía Poliformas Plásticas.

Oxidación de nanotubos de carbono

Se emplearon nanotubos de carbono multicapa puros, estos se depositaron en un matraz de 3 bocas y posteriormente se vertieron en éste los ácidos, primeramente el ácido nítrico y después el ácido sulfúrico, ambos concentrados y en una relación 3:1 molar. Dicha solución se llevó a reflujo con agitación a una temperatura de 80 °C, y fue controlada por 1, 2 y 3 horas. Después la solución se filtró a vacío y se lavó en un embudo de cama de porcelana y poro fino, seguido de un lavado con agua destilada y desionizada hasta llegar a pH neutro y entonces los nanotubos se secaron en la estufa a 80 °C hasta que queden secos[5].

Síntesis del nanocomposito

En moldes de teflón se agregaron 11 g de polioxipropilenglicol (solución A) de manera bien distribuida, después se agregó un poco de agua y se mezcló bien con la solución A, enseguida se agregaron los nanotubos de carbono (0.5% y 1%) en peso y se volvió a hacer la mezcla, después se agregaron 6 g del toluendiisocianato (TDI, solución B) y se volvió a mezclar de forma homogénea. Por último, se dejó secar a temperatura ambiente la membrana por 24 horas (curado) [7].

Caracterización de los CNTs y del nanocomposito.

Los nanotubos de carbono se caracterizaron mediante la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (PERKIN ELMER) para observar la modificación química de la estructura de los nanotubos de carbono respecto a los que fueron oxidados. El análisis Dinámico Mecánico (DMA, Modelo 2980, TA Instruments) se empleó para hacer las pruebas dinámico-mecánicas (modulo de elasticidad) de la membrana de PU primeramente y después las de la membrana modificada.

Resultados y Discusión

Una vez hechas las caracterizaciones a los nanotubos de carbono y a las membranas de poliuretano tanto solas como a las modificadas se presentan los resultados obtenidos en ellas.

Las condiciones óptimas de reacción para la síntesis del PU se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones óptimas en las que fueron sintetizadas las membranas de PU puras y modificadas que fueron analizadas.

MATERIAL	CANTIDAD
Polioxipropilenglicol (Sol. A)	3.24 g
TDI (Sol. B)	1.76 g
H₂O	0.25ml
Nanotubos de Carbono Multipared	(0.5, 1 y 1.5) % Peso

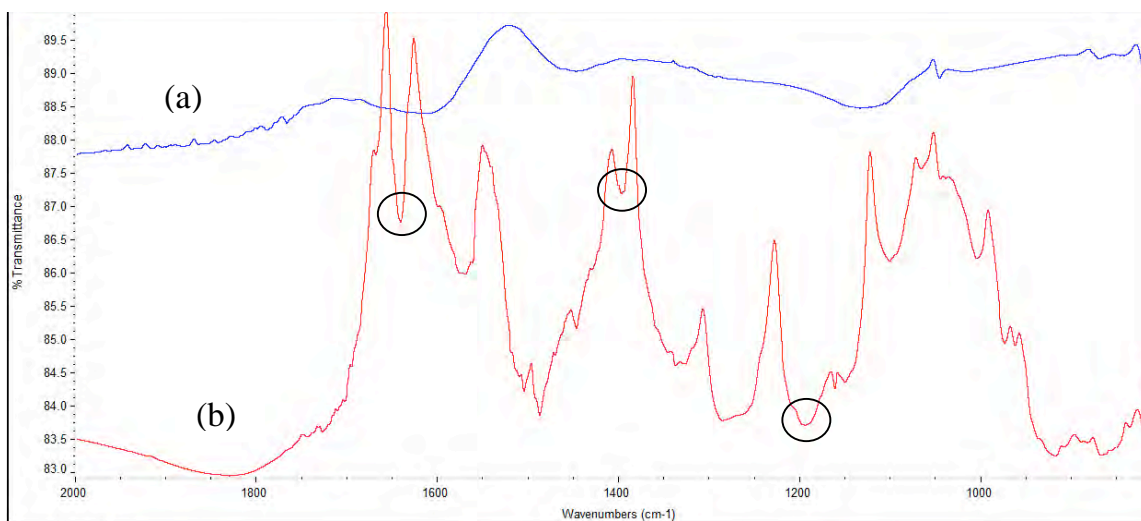


Figure 1. Espectros IR: (a) Nanotubos de carbono multipared puros, (b) Nanotubos de carbono multipared oxidados por un tiempo de oxidación de 3 horas.

El análisis de los nanotubos de carbono multipared en el infrarrojo permite identificar claramente los cambios esperados derivados del proceso de oxidación con HNO₃/H₂SO₄. Se observan nuevas bandas en el espectro (b) siendo las de más interés las correspondientes a los grupos (C=O), (O-H) y (C-O). Estos grupos funcionales debido a su contenido de

oxígeno aumentan la capacidad de intercambio iónico del material de carbono debido a que dominan la carga superficial de los mismos.

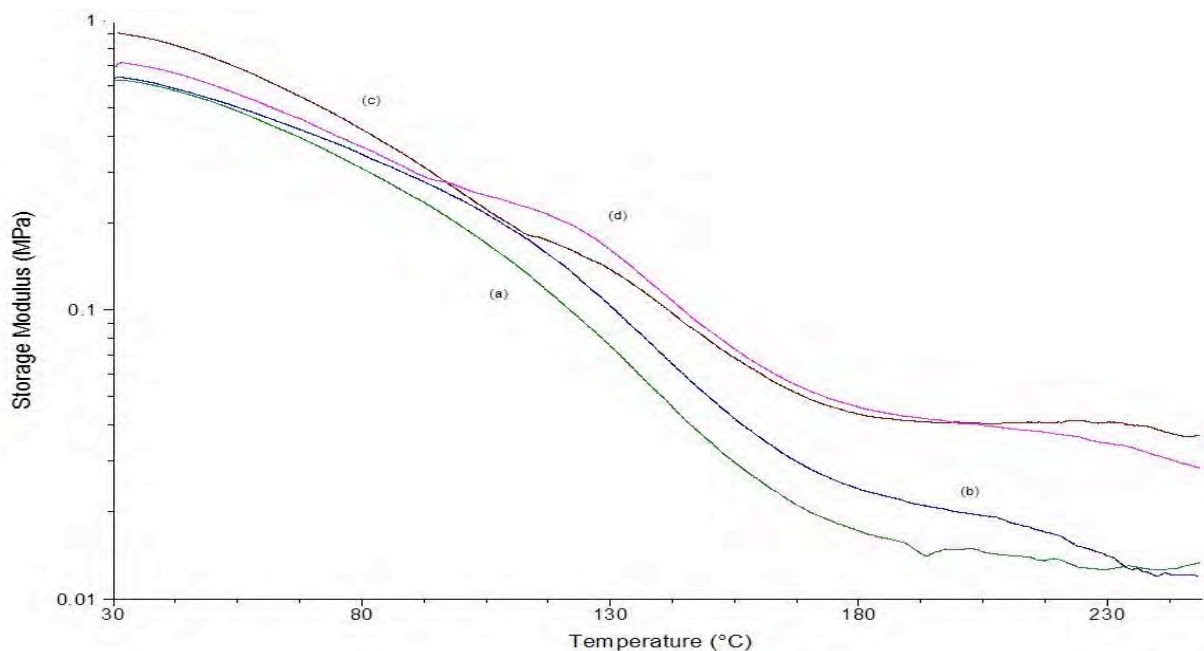


Figure 2. Termograma Temperatura-Modulo elástico: (a) Membrana de PU puro, (b) Membranas de PU con 0.5% peso de Nanotubos de carbono multipared, (c) Membranas de PU con 1 % peso de Nanotubos de carbono multipared y (d) Membranas de PU con 0.5% peso de Nanotubos de carbono multipared. Todos los nanotubos de carbono empleados fueron oxidados por 3h.

El análisis dinámico-mecánico permite observar las diferencias entre las membranas puras y las membranas modificadas con nanotubos de carbono. El modulo de almacenamiento en la muestra (a) y (b) decrecen gradualmente con la aplicación de una mayor temperatura y tienen un comportamiento muy similar aunque a 180°C se observa una mejora en el modulo de almacenamiento de la muestra (b). Las muestras (c) y (d) tienen también un comportamiento muy similar de decrecimiento de su modulo de almacenamiento, pero a la temperatura de 180°C muestran un mayor modulo de almacenamiento que la muestra (a) y (b), lo que se atribuye a la modificación de dichas membranas con cargas mayores (1 % y 1.5% peso) de nanotubos de carbono multipared.

En la siguiente figura se observa el efecto de los nanotubos de carbono sobre la temperatura de transición vítrea (T_g) de las membranas de Poliuretano. El comportamiento de las curvas muestra que la T_g disminuye conforme se agrega mas carga de nanotubos de carbono, debido a un posible reacomodo estructural del poliuretano.

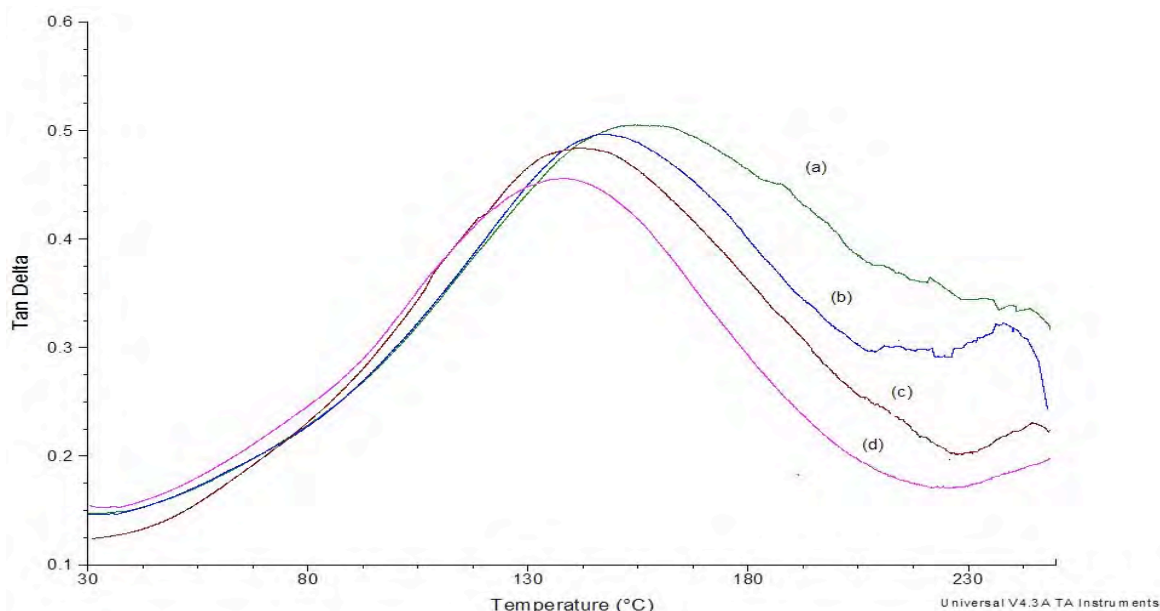


Figure 3. Termograma Temperatura-Tan Delta: (a) Membrana de PU puro, (b) Membranas de PU con 0.5% peso de Nanotubos de carbono multipared, (c) Membranas de PU con 1 % peso de Nanotubos de carbono multipared y (d) Membranas de PU con 0.5% peso de Nanotubos de carbono multipared. Todos los nanotubos de carbono empleados fueron oxidados por 3h.

Conclusiones

La modificación de los nanotubos de carbono multipared con la mezcla de HNO_3 y H_2SO_4 resulto ser efectiva ya que produjo los grupos funcionales deseados ((C=O), (O-H) y (C-O)) que pueden permitir lograr una mayor capacidad de intercambio iónico del material de carbono con los iones metálicos. Por otra parte, las membranas modificadas con mayores porcentajes de nanotubos de carbono multipared oxidados presentaron un mayor modulo de almacenamiento al ser sometido a altas temperaturas, observando con esto el mejoramiento de una de las propiedades importantes del poliuretano con una pequeña carga de material nanometrico. Sin embargo los resultados obtenidos para la Tg fueron inversos, ya que aumentar la carga disminuyo la Tg.

Agradecimientos

Se agradece al Dr. José Luis Rivera Armenta y a los alumnos de becas de integración (José Miguel Lucas Rodríguez y Alfredo Del Ángel Alejandro) por el análisis de espectroscopia infrarroja y el análisis dinámico-mecánico.

Referencias

1. Wang H.J; Zhou A.L.; Peng F; Yu H. *Materials Science and Engineering A*. 2007, 466. 201–206.
2. Velasco Santos Carlos; Martínez Hernández Ana L; and Castaño V.M. in focus in *Nanotube Research*, Delores A. Martin; Mexico, Capitulo 5, 97-126.

3. Stafiej Anna; Pyrzynska Krystyna. Separation and Purification Technology. 2007, 58, 49-52.
4. Yan-Hui Li; Jun Dinga; Zhaokun Luanb. Carbon. 41, 2003, 2787–2792.
5. Hong Chang-Eui; Lee Joong-Hee; Kalappa Prashantha; Advani Suresh G. Composites Science and Technology. 67, 2007, 1027–1034.
6. Velasco Santos Carlos; Martínez Hernández Ana L.; Lozada Cassou M.; Álvarez Castillo A.; Castaño V.M.; Nanotechnology. 13, 2002, 495–498.
7. Aneja Ashish, Facultad del Instituto Politécnico de Virginia y de la Universidad del Estado. Tesis de doctorado, 2002.
8. Muthukrishnan M. and Guha B. K.. Desalination. 219, 2008, 171-178.

DIFERENCIACIÓN DE CÉLULAS NERVIOSAS SOBRE PELÍCULAS POLIMÉRICAS DE PIRROL POLIMERIZADO POR PLASMA

E. Pérez-Tejada^{1,3}, R. Godínez², J. Morales³, M.G. Olayo⁴, G. J. Cruz⁴, R. Olayo³

¹ Departamento de Química, ² Departamento de Ing. Eléctrica, ³ Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, Apdo Postal 55-534, Iztapalapa, México, D.F., CP 09340, México.

⁴ Departamento de Física, ININ, Apdo. Postal 18-1027, CP 11801, México, D.F. ,
iqeprotmail.com

Resumen

La técnica de polimerización por plasma permite modificar la superficie de diferentes sustratos a través del depósito de una película delgada polimérica para que den soporte al crecimiento de células. La actividad química y biológica depende básicamente de las especies químicas reactivas producidas por plasma y de la naturaleza de la superficie a tratar. En este trabajo se utilizó la técnica plasma para modificar la superficie de cubreobjetos de vidrio para obtener películas de polímero de pirrol estables y no tóxicas para el cultivo de células de origen nervioso.

En un reactor de plasma se colocaron cubreobjetos de vidrio sobre el electrodo aterrizado y se les depositó una película delgada de polipirrol mediante la descarga continua de plasma a diferentes potencias por tiempos de reacción cortos modificando la separación entre los electrodos. Se estudiaron los cambios en la energía superficial del sustrato a través de la técnica de ángulo de contacto y los grupos funcionales presentes por medio de espectroscopía de infrarrojo. El cultivo celular se realizó sembrando células de origen nervioso PC12 y N1E115 sobre las superficies tratadas y en cajas de cultivo comerciales. Se monitoreó el comportamiento de los cultivos celulares a intervalos de 24 horas, en un microscopio invertido por contraste de fases, observándose diferencias cualitativas en la adhesión, morfología, proliferación y diferenciación de las células que correlacionan con las condiciones de síntesis.

Introducción

El estudio de la modificación de superficies por depósito de películas delgadas tiene amplias aplicaciones, se usa en óptica, componentes electrónicos, empaques, tratamientos en partes mecánicas, recubrimientos textiles, prótesis médicas, etc. Las capas delgadas pueden depositarse por técnicas como inmersión, métodos químicos o electroquímicos, los tratamientos superficiales de difusión, el depósito en fase vapor, y el tratamiento por plasma. Un plasma es una mezcla gaseosa de partículas cargadas, con carga eléctrica total de cero donde la energía de ionización puede obtenerse con ayuda de un campo electromagnético¹ que acelera electrones que transfieren energía mediante colisiones a átomos y moléculas. El tratamiento por plasma permite modificar un sustrato por implantación, abrasión, erosionado, y depósito físico o químico. Para polimerizar mediante plasma se introduce un monómero en fase gaseosa a un reactor y se proporciona energía que por colisión con el monómero genera especies reactivas que se unen entre sí, formando una película al interior del reactor. Esta técnica no necesita de otros reactivos como agentes oxidantes o solventes, por lo que no es necesario purificar posteriormente el producto y pueden combinarse reactivos para obtener películas poliméricas de características finales particulares reproducibles que dependen de los de monómeros que se alimenten y de las

condiciones de operación del reactor; entonces es posible seleccionar las condiciones que permitan modificar la superficie de polímeros, cerámicos, metales y composites de acuerdo a la necesidad. Para aplicaciones médicas es relevante controlar la adhesión y la compatibilidad con el tejido circundante al tiempo que se limpia y esteriliza el sustrato² conservando sus propiedades globales^{3,4}. Las películas poliméricas delgadas depositadas por plasma se obtienen ya estériles, son estables aún después de varios ciclos de esterilización^{5,6}, y están listas para usarse en cultivo celular.

La técnica de polimerización por plasma a partir de monómero de pirrol permite generar películas delgadas con grupos amino en la superficie, el grupo amino tiene una carga neta positiva que puede ayudar a inmovilizar enzimas y proteínas por interacción electrostática de cargas; se sabe que las superficies ricas en grupos amino permiten que las células, como fibroblastos, endoteliales, osteoblastos, mioblastos, etc., se diferencien, proliferen y adhieran sobre diferentes sustratos⁷. El espesor de las películas depositadas varía en relación directa con el tiempo de operación del reactor con alimentación de monómero. En trabajos previos se observó que se podía modificar la superficie a tiempos de operación del orden de los 10 minutos, con lo que se obtienen películas muy delgadas. Se utilizó la técnica de ángulo de contacto para determinar la tensión interfacial y verificar que aún a tiempos cortos de depósito se modificó la superficie de los cubreobjetos de vidrio. El comportamiento hidrofóbico o hidrofílico de una superficie afecta la aplicabilidad de un material y para materiales convencionalmente usados en la medicina, un recubrimiento hidrofílico aumenta la afinidad con el tejido circundante y el grado de posible adhesión de proteínas.

Sección Experimental

Se sintetizaron películas delgadas de polipirrol (PPy), sobre la superficie de cubreobjetos convencionales de vidrio colocados dentro de un reactor de plasma de radiofrecuencia a baja presión con electrodos aislados el cual se muestra en la Figura 1. El reactor consiste en un cilindro de acero inoxidable de 28 cm de diámetro por 30 cm de altura con 4 mirillas desmontables, las tapas son placas también de acero inoxidable de ½ pulgada de espesor. La placa inferior está soldada para resistir alto vacío y la tapa superior se sella con un empaque de neopreno. En el interior del cilindro hay dos discos de acero inoxidable de 12 cm de diámetro por ½ pulgada de espesor que funcionan como electrodos, uno de ellos está fijo en la parte inferior del reactor y conectando a tierra. El otro electrodo está acoplado a la tapa mediante un soporte de teflón que permite regular la distancia entre ambos electrodos y lo mantiene aislado del cuerpo del reactor. El reactor opera a 13.56 MHz y 6×10^{-2} Torr, y en la tapa contiene entradas para un medidor Pirani y una bomba de vacío BC Edwards con un condensador de nitrógeno líquido.



Figura 1. Reactor de plasma de electrodos aislados

Se fijaron cubreobjetos de vidrio sobre el electrodo inferior y se encendió el plasma a 100 W por 10 minutos antes de alimentar el monómero para limpiar la superficie de los cubreobjetos con la descarga, después se alimentó el monómero de pirrol (Aldrich) de forma continua controlando la separación entre los electrodos (1 cm y 3 cm), el tiempo de síntesis fue de 15 minutos y 25 minutos y la potencia de operación de 10 W, 20W, 30W y 50W. Después del tratamiento, se apagó el reactor y se conservó cerrado durante 30 minutos antes de destaparlo y recuperar las muestras. Si se opera el reactor por tiempos largos se deposita una película en su interior que se desprende con acetona. Ésta película se seca y pulveriza antes de analizarla por IR. A tiempos cortos de operación se obtienen cubreobjetos recubiertos con una película a la que se le mide ángulo de contacto y se analiza usando espectroscopia infrarroja de reflectancia total atenuada (ATR-IR).

Resultados y Discusión

Solubilidad, Ángulo de contacto y Espectroscopia de IR

Se sintetizaron seis películas a partir de pirrol, en las que se observaron dos tipos de comportamiento: parcialmente solubles e insolubles tanto en agua como en acetona. Las muestras parcialmente solubles son las películas que se sintetizaron a un tiempo de 15 y 25 minutos, con una potencia de 10W y 30W y con una separación entre electrodos de 1cm. Estas muestras presentan un ángulo de contacto de $60^\circ \pm 1^\circ$.

Tabla 1. Condiciones de síntesis y características de las muestras

Muestra	Condiciones de síntesis	Solubilidad	Ángulo de Contacto
PS_1	10W, 15min., 1cm	Parcial	$60^\circ \pm 1^\circ$
PS_2	10W, 25min., 1cm	Parcial	$60^\circ \pm 1^\circ$
PS_3	30W, 15min., 1cm	Parcial	$60^\circ \pm 1^\circ$
I_1	20W, 15min., 1cm	Insoluble	$49^\circ \pm 1^\circ$
I_2	30W, 15min., 3cm	Insoluble	$49^\circ \pm 1^\circ$
I_3	50W, 15min., 3cm	Insoluble	$49^\circ \pm 1^\circ$

En las muestras insolubles el tiempo de reacción fue de 15 minutos a una potencia de descarga de 20W con una distancia de separación entre electrodos de 1cm y a potencias de 30W y 50W con 3cm de separación entre electrodos, este conjunto de muestras presenta un ángulo de contacto de $49^\circ \pm 1^\circ$.

En los espectros de IR de la Figura 2 se observa que pueden identificarse dos grupos de comportamiento en concordancia con las variaciones de solubilidad y ángulo de contacto.

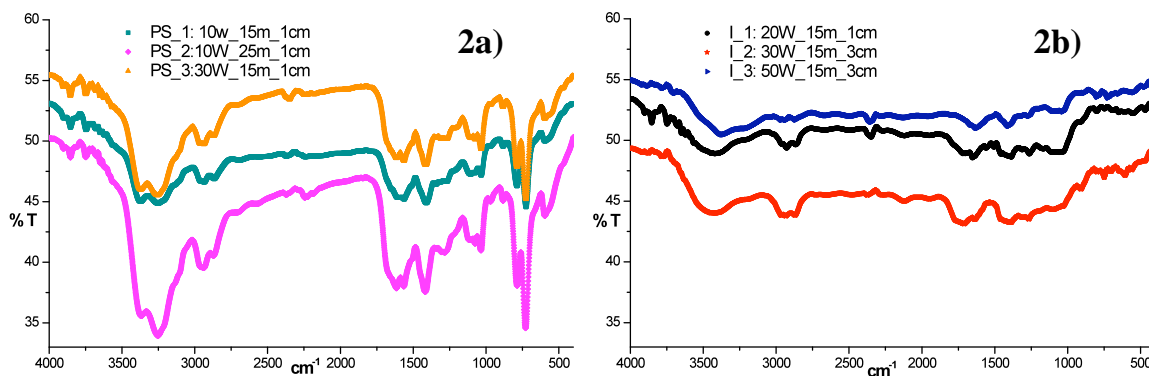


Figura 2. Espectros de IR de películas de PPy: a) Películas solubles, b) Películas Insolubles

En la Figura 3 se observan y analizan los espectros de IR del PPy de una muestra representativa de cada grupo. En ambos grupos se observa que los espectros presentan bandas de absorción anchas y complejas características de los materiales sintetizados por plasma y señales características del alargamiento de aminas en 3400 cm^{-1} que puede traslaparse con el -OH que aparece entre 3000 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} , a la izquierda de la señal del -CH- (2900 cm^{-1}), en 2100 cm^{-1} se detecta la vibración del triple enlace carbononitrógeno que indica el rompimiento de anillos, una señal en 1630 cm^{-1} que se adjudica a la flexión en aminas y la señal entre $1030\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ que en el PPy se asocia a la presencia de aminas alifáticas terciarias y se traslapa con las señales en 1060 cm^{-1} y 1030 cm^{-1} adjudicables a las vibraciones N-H y C-H de pirrol 1,2 disustituidos y 1 sustituidos respectivamente.

La señal en 2100 cm^{-1} que puede asociar a enlaces $\text{C}\equiv\text{N}$ es más evidente en las muestras insolubles y sugiere que se rompieron anillos de pirrol durante la síntesis a mayor potencia debido a la alta energía de las partículas en el plasma. En las muestras parcialmente solubles se observa la presencia de dos señales entre 3500 cm^{-1} y 3300 cm^{-1} lo que indica la presencia de aminas primarias y señales en 720 cm^{-1} que corresponden a la vibración C-H en dienos y trienos.

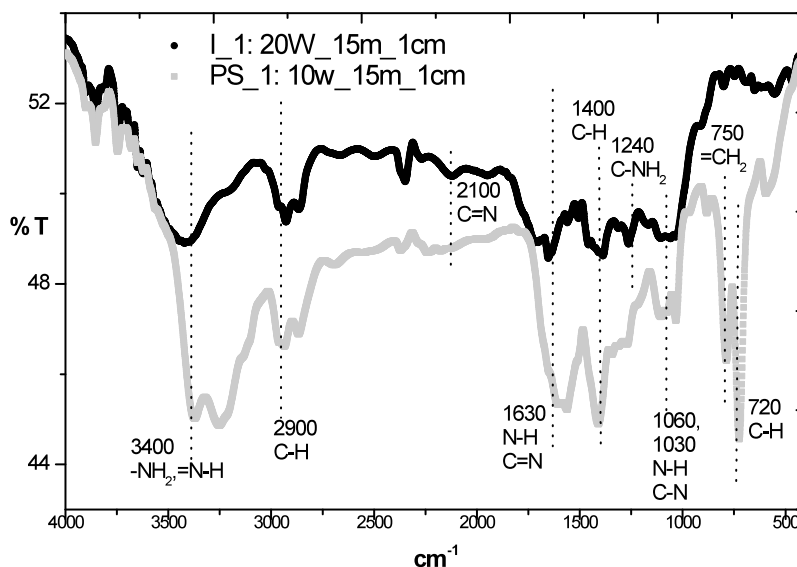


Figura 3. Espectro IR-ATR de PPy de muestra Insoluble I_1 y parcialmente soluble PS_1

Biocompatibilidad

La biocompatibilidad de los materiales se observó por separado utilizando dos líneas celulares: feocromocitoma de rata PC12 (Ver Figura 4), que son un modelo aceptado de comportamiento neuronal debido a que pueden presentar actividad eléctrica y emitir axones cuando reciben un suplemento de factor de crecimiento neuronal (FCN) y neuroblastoma de ratón N1E115, línea a la que puede inducirse la diferenciación a neuronas modificando las condiciones de cultivo (Ver Figura 5). Para células nerviosas, la emisión de terminales axónicas y su longitud es una señal aceptable de diferenciación.

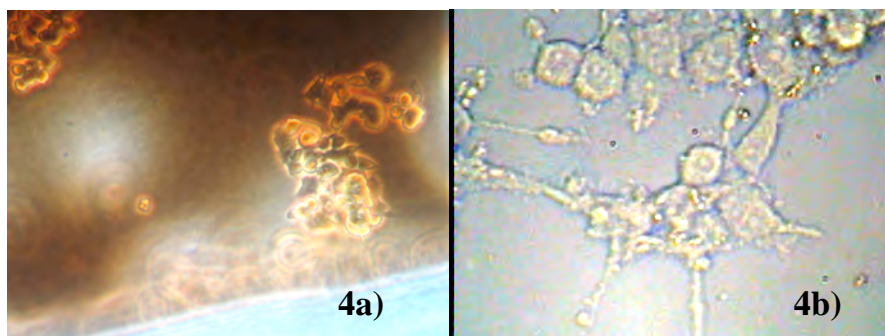


Figura 4. Película insoluble de PPy, muestra I_1: a) Con células PC12 sin diferenciar en el extremo de un cubreobjetos, b) Con células PC12 diferenciadas al centro de un cubreobjetos.

Se sembró por triplicado una concentración de 2×10^5 células/ml sobre cubreobjetos tratados por plasma de PPy colocados dentro de cajas de cultivo comerciales de poliestireno y directamente sobre cajas de cultivo comerciales como testigo. La adherencia de las células al sustrato es una condición para permitir la proliferación y la posterior diferenciación y se observó que las dos líneas celulares utilizadas en las muestras parcialmente solubles la

adherencia es de pobre a inexistente, las pocas células que llegan a adherirse mueren antes de 48 horas. Es posible que la parte soluble del material depositado resulte tóxica para las células o que los recubrimientos pierdan las condiciones como homogeneidad, composición y cargas superficiales capaces de soportar el cultivo. Por otra parte las películas insolubles de PPy permiten y en algunas condiciones parecen favorecer la adherencia y proliferación de células.

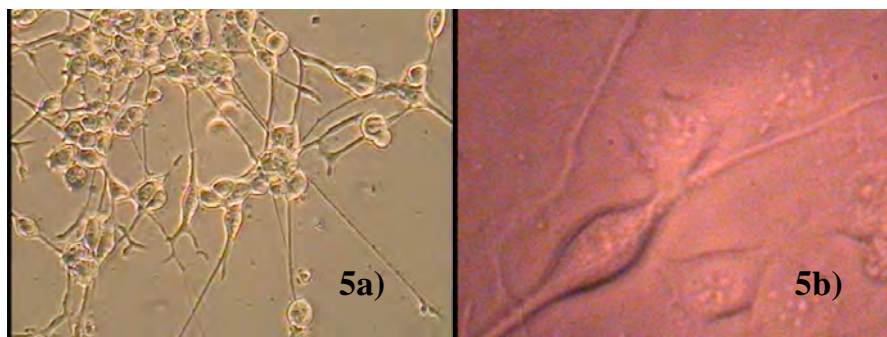


Figura 5. Película insoluble de PPy, muestra I_2 con células N1E115: a) 25x, b) 40x.

En la Figura 6 se comparan células N1E115 cultivadas sobre una caja comercial de cultivo celular y sobre los polímeros insolubles. Se observa que los polímeros insolubles permiten una mejor proliferación y diferenciación. La proporción de células claramente diferenciadas y la longitud de sus terminales axónicas es mayor sobre las muestras I_1: 20 W,15min., 1cm e I_2: 30 W,15min., 3cm que en la caja comercial y la muestra I_3: 50 W,15min., 3cm.

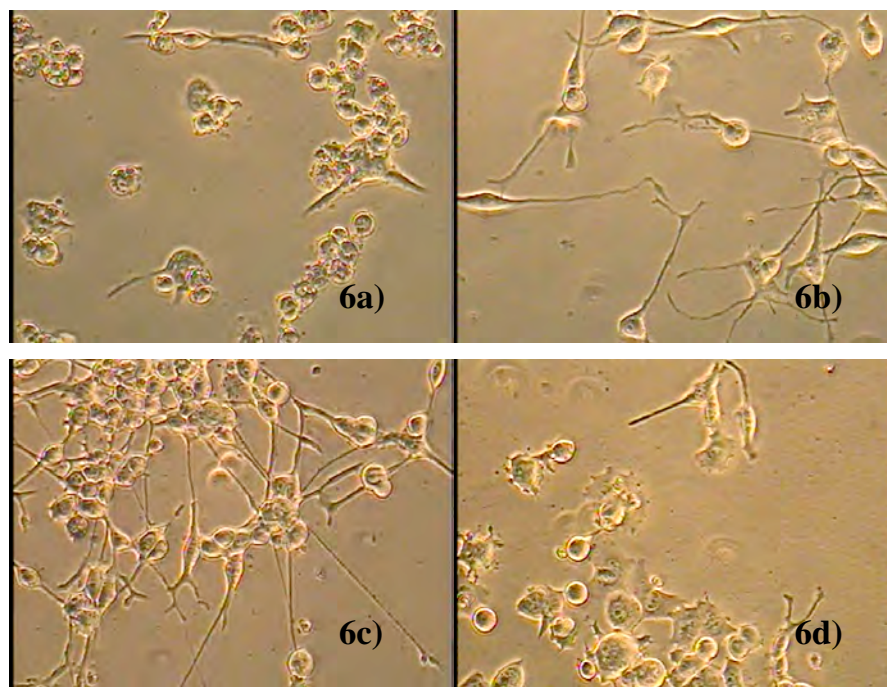


Figura 6. Cultivo de células N1E115 sobre: a) Caja de cultivo comercial, b) I_1, c) I_2 y d) I_3.

Conclusiones

La síntesis de películas delgadas de PPy a potencias de 20 y 30 W favorecen la presencia de grupos amino y se obtienen películas insolubles no tóxicas para células representativas del comportamiento neuronal como PC12 y células N1E115. Al incrementar la potencia o reducir la distancia entre los electrodos se obtienen más oligómeros que pueden disolverse en agua, las películas son parcialmente solubles y no presentan un buen soporte para el cultivo. Se consideró la diferenciación celular como indicador de funcionalidad observando que las células se adhieren, crecen y se diferencian mejor sobre los polímeros de pirrol sintetizados a 30W, que sobre los controles.

Agradecimientos

Los autores agradecen a PROMEP por el apoyo parcial para la realización del presente trabajo bajo el programa de “APOYO A LA INCORPORACIÓN DE NUEVOS PROFESORES DE TIEMPO COMPLETO”, proyecto PROMEP-UAM 33805, y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT-México por el apoyo parcial a través de los proyectos 47467 y 52411.

Referencias

1. H. Yasuda, *Plasma Polymerization*, Ed. Academic Press, 1985.
2. Kato, Uchida, et al., *Prog. Polym. Sci.*, 28, 2003, 209–259
3. Siow, Britcher, et al., *Plasma Process. Polym.*, 2006, 3, 392–418.
4. B. Ratner, *Biomaterials Science An Introduction to Materials in Medicine*, Ed.; Academic Press, 1996.
5. A. Harsch, J. Calderon, et al., *J Neurosci Methods*, 2000, 98(2),135-44.
6. P. Hamerli, T. Weigel, et al., *Biomaterials*, 2003, 24, 3989-99
7. P. Roach, D. Eglin, et al.; *J Mater Sci: Mater Med*, 2007, 18:1263–1277.

ADSORCIÓN DE UN COLORANTE AZUL DISUELTO EN SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE ESFERAS DE HIDROGEL QUITOSANO-CELULOSA

C. Villanueva-Ávila¹, M.C. Díaz Nava², B. García-Gaitán³, C. Muro-Urista⁴,
R. Ortega-Aguilar⁵, R. Zavala-Arce⁶

¹ Instituto Tecnológico de Toluca (IQ)- pix_8553@yahoo.com.mx; ² Instituto Tecnológico de Toluca, (División de Estudios del Posgrado)- cdiaz@ittoluca.edu.mx, Av. Tecnológico S/N , ExRancho La Virgen, Metepec, Estado de Méx., 52140, México; ³ Instituto Tecnológico de Toluca (DEPI)- beatrizggmx@yahoo.com; ⁴ Instituto Tecnológico de Toluca (DEPI)- claudia_muro2000@yahoo.com; ⁵ Instituto Tecnológico de Toluca (DEPI)- reortega05@yahoo.com.mx
⁶ Instituto Tecnológico de Toluca- rosyel_depi@yahoo.com.mx

En esta investigación se sintetizaron perlas de hidrogel con la mezcla de los polímeros quitosano y celulosa para combinar las propiedades de ambos y favorecer una mayor resistencia mecánica. Posteriormente se evaluó su capacidad de adsorción de un colorante azul de uso textil. El estudio cinético de la adsorción del colorante azul comercial se realizó en un sistema en lote y a diferentes temperaturas. Se emplearon modelos simplificados tales como pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich para identificar los factores determinantes de la velocidad de adsorción. Se realizaron las isotermas de adsorción para soluciones acuosas de azul a diferentes concentraciones. Los resultados se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich – Peterson y se determinaron los parámetros de las ecuaciones. Los resultados mostraron que el hidrogel de quitosano – celulosa es un material que posee una gran capacidad de adsorción del colorante azul de uso textil doméstico.

Introducción

La contaminación del agua con colorantes en nuestro país, no cuenta con una atención suficiente debido a que no existe una normatividad referente a límites permisibles para cada tipo de colorante, este problema ha atraído la atención de investigadores que se encuentran desarrollando materiales y métodos para la remoción de diferentes colorantes de manera eficaz.

Los colorantes de uso textil, además de alterar la apariencia estética, también limitan la penetración de la luz y pueden reducir los niveles de oxígeno disuelto (OD), lo cual altera el equilibrio ecológico natural del agua [1]. Además de los efectos visuales y su impacto adverso en términos de demanda química de oxígeno, muchos colorantes sintéticos son mutagénicos y carcinogénicos [2].

Los tratamientos convencionales de efluentes textiles coloreados combinan diferentes métodos físicos, químicos y biológicos en tratamientos primarios, secundarios y terciarios entre los cuales destacan la adsorción mediante carbón activado y la coagulación-floculación como los más usados. Sin embargo, a pesar de su amplio uso en la industria, el costo del carbón activado es alto, y la coagulación-floculación genera desechos que constituyen un nuevo problema a tratar.

Debido a que la mayoría de los tratamientos actualmente empleados por la industria representan una forma de eliminación del color del agua con poco sustentabilidad, ambiental y económica, es que se buscan nuevas alternativas, entre las cuales, la adsorción con biosorbentes de bajo costo presenta un gran potencial en el tratamiento de efluentes textiles coloreados [2].

El objetivo de este trabajo fue evaluar la remoción de un colorante azul de uso textil en soluciones acuosas mediante el uso de un hidrogel de quitosano – celulosa. Se realizó la cinética e isoterma de remoción para determinar el tiempo en que el sistema colorante-hidrogel alcanza el equilibrio y la capacidad máxima de adsorción del hidrogel.

Experimental

La síntesis del hidrogel de quitosano–celulosa se realizó mediante el método de Li y Bai [3] con algunas modificaciones. Se mezcló 1 g de quitosano (Aldrich, 75% desacetilado) con 50 mL de ácido acético (J.T. Baker) 0.4 M a 70 °C y 250 rpm utilizando un agitador mecánico Caframo, con control de velocidad Gallenkamp durante 4 h. Posteriormente se agregó 1 g de Celulosa (Sigma) y 10 mL adicionales de ácido acético 0.4 M y se continuó agitando a 250 rpm durante 5 h a temperatura ambiente. Para formar las esferas, la mezcla obtenida se goteó en 120 mL de solución de NaOH (J.T. Baker) 1 M, con ayuda de jeringas comerciales calibre 20 G y agitación a 60 rpm. Al finalizar con el goteo, el hidrogel se dejó en la solución con agitación constante durante 12 h a temperatura ambiente para su endurecimiento. Finalmente, las perlas de hidrogel endurecidas se separaron de la solución de NaOH y se lavaron repetidamente con agua desionizada (DI) hasta que el pH de la solución llegó a ser el mismo que el del agua desionizada limpia.

Cinética de remoción

Se pesaron 100 ± 10 mg de hidrogel y se colocaron en tubos de fondo cónico de polipropileno o en frascos de polietileno de 30 mL, según el experimento. Posteriormente se agregaron 10 mL de solución de colorante de 50 mg/L y se cerraron los tubos o frascos con tapón de rosca. Las muestras se colocaron por triplicado en: (a) un baño maría marca Barnstead con agitación (100 rpm) y temperatura controlada (25°C) o en (b) un agitador de orbital marca Heidolph Unimax 1010 con incubadora marca Heidolph Inkubator 1000 con agitación (150 rpm) y temperatura (25, 35 y 45 °C) constantes. Los tubos se colocaron en posición vertical y los frascos en horizontal. Después de los tiempos de contacto establecidos en cada experimento (desde 15 minutos hasta 24 h) se decantaron las soluciones de colorante y se analizaron.

Isoterma de remoción

Se pesaron 100 ± 10 mg de hidrogel y se pusieron en contacto con 10 mL de solución de colorante a diferentes concentraciones (de 30 a 500 mg/L) a temperatura y agitación constante. Las muestras se colocaron por duplicado. Después de 12 h de contacto se decantaron las soluciones de colorante y se analizaron.

El colorante en la solución se cuantificó midiendo su absorbancia a 603 nm, empleando un espectrofotómetro UV/Visible marca Spectronic Genesys 20.

Para evaluar los datos cinéticos se emplearon los modelos de pseudo primer orden (Lagergren), de pseudo segundo orden (Ho) y de Elovich. Para la evaluación de los datos de las isothermas se emplearon los modelos de Langmuir y de Freundlich. La bondad del ajuste en todos los casos fue estimada en términos del coeficiente de determinación r^2 .

Nomenclatura de los modelos cinéticos e isothermas

- q_e capacidad de sorción en el equilibrio
- q_t capacidad de sorción al tiempo t
- k_1 constante de velocidad de pseudo primer orden
- k_2 constante de velocidad de pseudo segundo orden
- α velocidad inicial de sorción ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
- β constante de desorción
- C_e concentración en solución medida en el equilibrio
- $q_{e,max}$ capacidad máxima de adsorción
- q_e cantidad (mg) de soluto adsorbida por masa (g) y para la concentración C_e
- b es una constante relacionada con la energía o entalpía neta (ΔH) de adsorción
- K_F y b_F constantes de Freundlich
- K_{LF} , a_{LF} y n_{LF} parámetros de Langmuir y Freundlich

Resultados y Discusión

En las figuras 1 y 2 se muestran los resultados obtenidos para las cinéticas realizadas a 35 y 45 °C, respectivamente. Se observa que existe una rápida remoción del colorante desde 0.25 hasta 3 h de contacto, alcanzando a remover aproximadamente un 90% del colorante en la solución en ambos experimentos. Este porcentaje se mantiene más o menos constante hasta obtener una remoción máxima de 99% a las 24 h. El equilibrio entre las fases se alcanza alrededor de las 6 h de contacto.

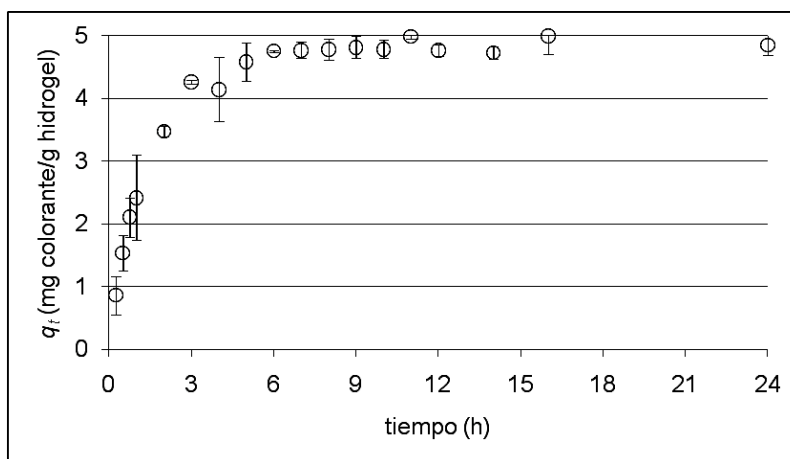


Figura 1. Cantidad de colorante removido respecto al tiempo a 35°C de 0.25 a 24 h.

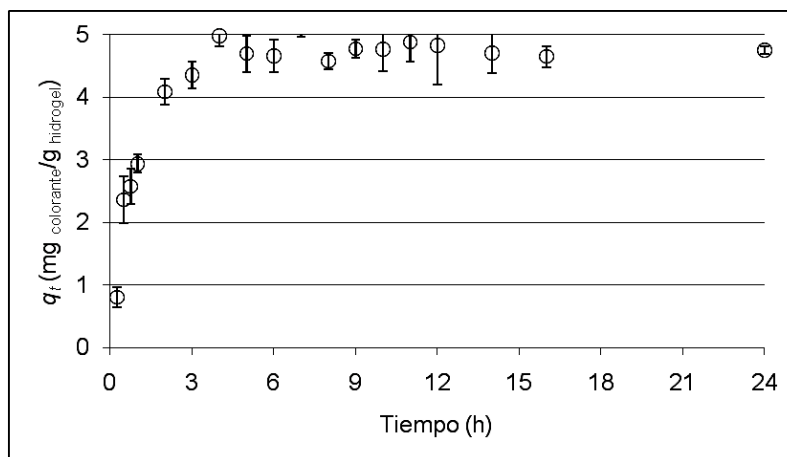


Figura 2. Cantidad de colorante removido respecto al tiempo a 45°C de 0.25 a 24 h.

Estos datos se ajustaron a los modelos cinéticos de Ho, Lagergren y Elovich, empleando el programa Statistica v7[®] para Lagergren y Excel[®] para linealizar los datos a ajustar para los modelos de Ho y Elovich. En la tabla 1 se concentran los resultados del ajuste a los modelos cinéticos.

Tabla 1. Resultados del ajuste de los datos experimentales a los modelos.

Modelo	Ecuación	Parámetros (35°C)	Parámetros (45°C)
Pseudo Primer Orden (Lagergren)	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$ [4]	$r^2 = 0.9951$ $k_1 = 0.6949 \text{ h}^{-1}$ $q_e = 4.8061 \text{ mg g}^{-1}$	$r^2 = 0.9873$ $k_1 = 1.0345 \text{ h}^{-1}$ $q_e = 4.769 \text{ mg g}^{-1}$
Pseudo Segundo Orden (Ho)	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$ [5] (En Statistica)	$r^2 = 0.9922$ $k_2 = 0.1708 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ $q_e = 5.3603 \text{ mg g}^{-1}$	$r^2 = 0.9739$ $k_2 = 0.2851 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ $q_e = 5.1618 \text{ mg g}^{-1}$
	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ [5] (En Excel)	$r^2 = 0.9975$ $k_2 = 0.2300 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ $q_e = 5.1440 \text{ mg g}^{-1}$	$r^2 = 0.9969$ $k_2 = 0.4816 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ $q_e = 4.8996 \text{ mg g}^{-1}$
Elovich	$q_t = \alpha + 2.303\beta \text{Ln } t$ [5]	$r^2 = 0.8394$ $\alpha = 0.6941 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $\beta = 1.3089 \text{ g mg}^{-1}$	$r^2 = 0.7533$ $\alpha = 2.8754 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $\beta = 0.3655 \text{ g mg}^{-1}$

Como puede observarse, el mejor ajuste se obtuvo para el modelo de Ho, en ambos experimentos para el cual se obtuvieron R^2 de 0.9975 para 35°C y 0.9969 para 45°C. Este modelo también ha sido aplicado a datos experimentales para la adsorción de iones metálicos en quitosano. La adsorción de Cu(II) en perlas de quitosano ha sido descrita adecuadamente usando este modelo [4]. Las figuras 3 y 4 representan el mejor ajuste obtenido en cada experimento.

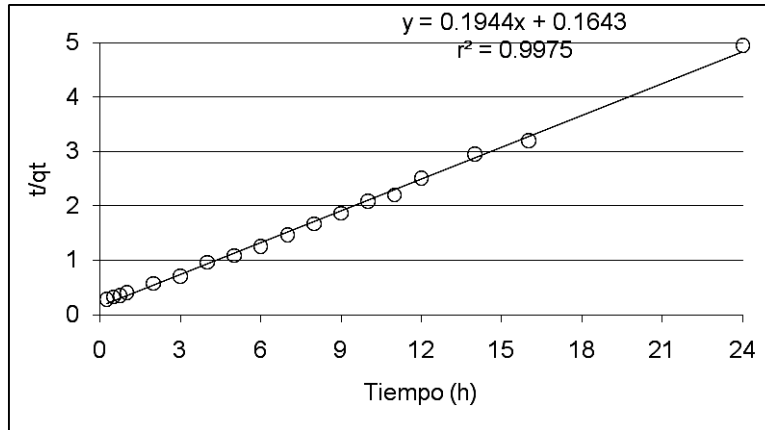


Figura 3. Modelo de Ho linealizado para los datos de la cinética a 35°C de 0.25 a 24 h.

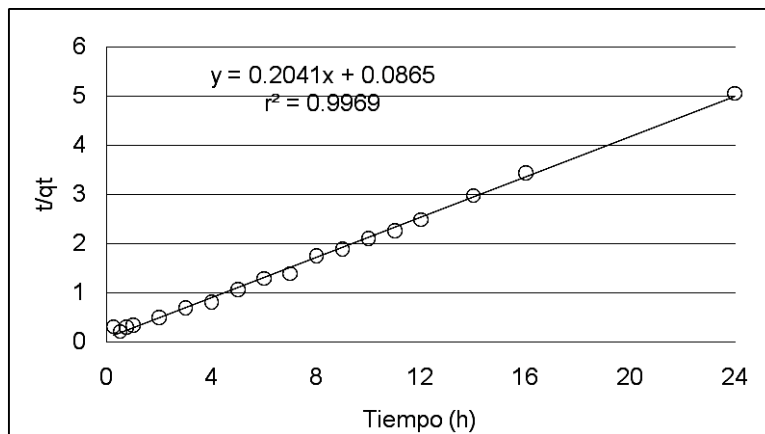


Figura 4. Modelo de Ho linealizado para los datos de la cinética a 45°C de 0.25 a 24 h

En la figura 5 se muestran los resultados de la isoterma realizada a 25 °C para concentraciones de 30 a 500 mg/L.

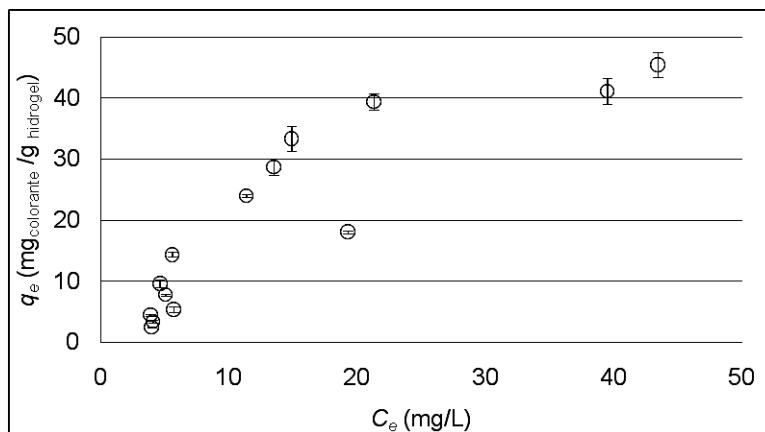


Figura 5. Concentración en el equilibrio vs cantidad de colorante removida en el equilibrio

Para la interpretación de los datos se probaron las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich empleando el programa Statistica v7[®]. En la tabla 2 se presenta el resumen de los modelos aplicados a los datos de las isotermas y en la figura 6 se presenta el ajuste al modelo de Langmuir-Freundlich, que fue el que mejor se ajustó con una R² de 0.9875.

Tabla 2. Modelos aplicados a los datos experimentales de la Isoterma a 25°C

Modelo	Ecuación	Parámetros
Langmuir	$q_e = \frac{q_{e,max} b C_e}{1 + b C_e}$ [6]	$r^2 = 0.9492$ $q_{e,max} = 80.5928$ mg g^{-1} $b = 0.0326 \text{ L mg}^{-1}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{b_F}$ [7]	$r^2 = 0.9223$ $K_F = 3.8670$ $b_F = 0.6747$
Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{n_{LF}}}{1 + a_{LF} C_e^{n_{LF}}}$ [8]	$r^2 = 0.9875$ $K_{LF} = 0.2400 \text{ L g}^{-1}$ $a_{LF} = 2.2586 \text{ L mg}^{-1}$ $n_{LF} = 0.0053 \text{ L mg}^{-1}$

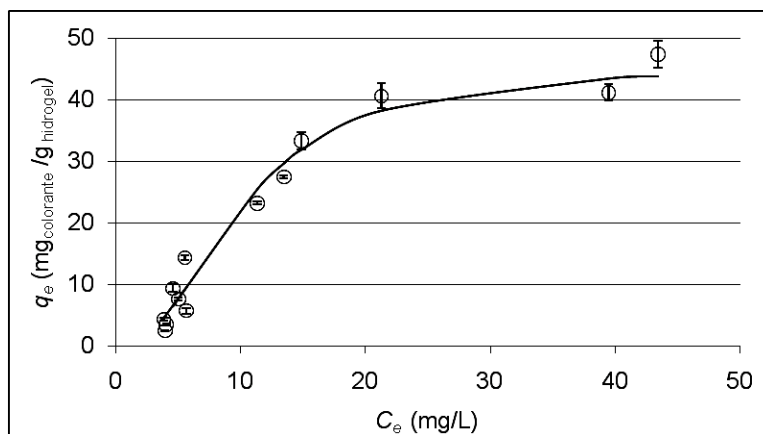


Figura 6. Ajuste al modelo de Langmuir-Freundlich

Los resultados de esta isoterma presentan un buen ajuste ($r^2 = 0.9875$) con el modelo de isoterma de Langmuir – Freundlich. Esta isoterma es utilizada principalmente para describir superficies heterogéneas [8]. Por medio del modelo de Langmuir se determinó la capacidad máxima de adsorción del hidrogel quitosano – celulosa para el colorante azul, la cual es de aproximadamente $80.59 \text{ mg}_{\text{colorante}}/\text{g}_{\text{hidrogel}}$. El mismo hidrogel, probado en adsorción de cobre presentó una capacidad máxima de 13.167 mg/g [3].

Conclusiones

Con las modificaciones de concentración de reactantes, tiempo y tipo de mezclado que se hicieron al método reportado por Li y Bai (2004), se logró la síntesis de las esferas de hidrogel de quitosano – celulosa. La velocidad de adsorción es alta al inicio del experimento, esto es de 0 a 3 h de contacto. Posteriormente disminuye y alcanza una estabilidad alrededor de las 6 h de contacto. En general, los resultados obtenidos de las cinéticas de sorción presentaron el mejor ajuste con el modelo de pseudo segundo orden (Ho). Con esto podemos deducir que el proceso de remoción de colorante azul de uso textil mediante el hidrogel de quitosano-celulosa se puede considerar como una quimisorción, es decir, que de acuerdo con la teoría propuesta por Ho (2006), es posible que haya una formación de enlaces fuertes entre las especies químicas involucradas (adsorbato-adsorbente).

De la isoterma de adsorción se concluye que el modelo de Langmuir-Freundlich es el modelo que mejor describe el proceso de remoción de colorante azul de uso textil con hidrogel de quitosano-celulosa. Este modelo indica que el adsorbente presenta una superficie heterogénea. Debido a la capacidad de remoción del colorante con el hidrogel de quitosano – celulosa, observada en este trabajo, se puede concluir que este material presenta un gran potencial para ser empleado como adsorbente en la remoción del colorante azul de uso textil.

Agradecimientos

Al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología (COMECYT) por la beca otorgada a C. Villanueva, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) a través del proyecto No. 61885 y al proyecto 002-090-01PIA (DEPI-DGEST) por el apoyo económico brindado.

A los laboratorios N2 y G del Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica del Instituto Tecnológico de Toluca, por las facilidades prestadas para la realización de esta investigación.

Referencias

1. G. Henry; G. W. Heinke. *Ingeniería Ambiental*, Ed. Prentice Hall, México, 1999; 432.
2. D. Wesenberg; I. Kyriakides; S.N. Agathos. *Elsevier B.V.* 2003, 162.
3. N.Li; R. Bai. *Elsevier B.V.* 2004. 237-247.
4. M. Benavente, Licentiate Thesis, Royal Institute of Technology Department of Chemical Engineering and Technology, 2008.
5. S. Ho. *Elsevier B.V.* 2006. 682-684.
6. W. Weber. *Control de la calidad del Agua: Procesos fisicoquímicos*, Ed.; Reverté, España, 2003; 210.
7. S. Ramalho. *Tratamiento de aguas residuales*. Ed. Reverté, España, 1996; 586.
8. C. Gerente; V. Lee; P. Le Cloirec; G. McKay. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2007; 37:1, 48-62.

INCORPORACIÓN “IN SITU” DE NANOPARTÍCULAS ORGÁNICAS E INORGÁNICAS MEDIANTE EXTRUSIÓN REACTIVA EN HIPS BASADO EN POLIBUTADIENO ALTO CIS

R. González Vega, R. Díaz de León, P. Acuña, R. Betancourt, B. Puente, L. Melo, y J. Rodríguez

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna # 140, Saltillo, México
rdeleon@ciqa.mx; pacuna@ciqa.mx; rgalindo@ciqa.mx

Resumen – En este trabajo se reporta el efecto de la incorporación de diversas nanoestructuras [nanoarcillas (Cloisite 93A y Cloisite 20A), nanopartículas de ZnO y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT por sus siglas en ingles)], mediante extrusión reactiva en poliestireno de alto impacto. El hule utilizado fue polibutadieno alto *cis*, al 9.2 % P/P y se empleó 0.05 % P/P de una mezcla de iniciadores peróxido de benzoílo/perbenzoato de terbutilo en una relación 50/50. La concentración de las nanopartículas varió entre 0.4-1 % P/P. Asimismo, se utilizó una configuración de husillo en el extrusor de flujo positivo, a una velocidad de 30 rpm y un perfil de temperaturas de 130-140-145-150-165. Los materiales obtenidos presentaron impactos superiores a los 200 J/m para el caso del HIPS blanco. La ventaja del proceso continuo se manifiesta en la reducción en el tiempo de polimerización, sin cambios sustanciales en las propiedades de desempeño, aunado a un ahorro importante de energía.

Introducción

El poliestireno (PS) es un termoplástico que ofrece un amplio espectro de aplicaciones, pudiendo existir en diferentes grados, entre ellos PS cristal, PS expandido (EPS), PS resistente al impacto reforzado con hule (IPS) y una gran variedad de copolímeros y elastómeros termoplásticos [1]. En el caso de los IPS's y en específico del PS de alto impacto (HIPS por sus siglas en ingles), actualmente se busca incrementar su desempeño empleando nanoestructuras, las cuales incrementan las propiedades finales. Se sabe por ejemplo, que en sistemas poliméricos donde se encuentran alojadas nanoarcillas y nanopartículas de Oxido de Zinc la resistencia térmica se ve favorecida [2], mientras que en los casos donde hay nanotubos de carbono el módulo de Young es sustancialmente mejorado. La incorporación de las nanoestructuras puede realizarse principalmente mediante mezclado mecánico o bien mediante polimerización “*in situ*”. En ambos casos se desea que las nanoestructuras queden totalmente expuestas hacia el sistema polimérico a reforzar, de lo contrario ningún tipo de refuerzo se obtiene. Si bien ambos procesos permiten realizar una satisfactoria dispersión de las nanoestructuras, la opción “*in situ*” conduce a mejores resultados. Ahora bien, el HIPS puede ser sintetizado tanto por procesos por lotes (lo cual implica manejar elevadas viscosidades a altas conversiones con deficiente transferencia de calor), como por procesos en continuo, dentro de los cuales se encuentra la extrusión reactiva. Mediante extrusión reactiva puede accederse a un buen mezclado y mayor homogeneización térmica, con una distribución de tiempo de residencia controlada por la modificación de la velocidad del husillo [3]. Hasta el momento en la síntesis de HIPS, los extrusores han sido empleados principalmente para producir diferentes poblaciones de partículas elastoméricas, las cuales eventualmente proveen mejoras en la resistencia al impacto. Sin embargo, la incorporación de nanoestructuras “*in situ*” en HIPS empleando extrusores como reactores esta totalmente inexplorada. Este trabajo tiene como objeto incorporar nanoestructuras [nanoarcillas tipo Cloisite 93A y 20A), nano-ZnO y

nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT por sus siglas en inglés)], durante la síntesis continua de poliestireno de alto impacto en un extrusor empleado como reactor

Sección Experimental

Material

Se sintetizaron distintos poliestirenos de impacto en presencia de diferentes nanoestructuras utilizando un extrusor doble husillo como reactor de polimerización. En la Tabla 1 se muestran las recetas empleadas y los tipos de partículas

Tabla 1. Recetas para la obtención de HIPS

Material	[PB]	[SI]	[nano-P]	Tipo
HIPS-Blanco	9.2	0.05	-	-
HIPS-93A	9.2	0.05	1.0	93A
HIPS-ZnO	9.2	0.05	0.5	ZnO
HIPS-MWNCT	9.2	0.05	0.4	MWNCT

[]: Concentración inicial expresada en % P/P; [SI]: concentración del sistema de iniciación; 50/50: peróxido de benzoilo/perbenzoato de terbutilo (BPO/PBTB); 93A: nanoarcilla cloisite; ZnO: nano-Oxido de Zinc; MWNCT: nanotubos de carbono de pared múltiple

Síntesis de HIPS por extrusión reactiva

Se preparó una solución con 9.2 % P/P de PB alto *cis*, después la solución se transvaso a un reactor de vidrio conectado a la entrada del extrusor donde los iniciadores fueron agregados. El sistema se dejó agitando hasta la total disolución de los iniciadores y posteriormente la solución se alimentó al reactor. Cuando fueron utilizadas las nanoestructuras, éstas se añadieron previas a los iniciadores y se dejaron agitar por un determinado tiempo. Para la polimerización se utilizó un extrusor doble husillo marca Wemer & Pfeleiderer ZSK 30 con una relación L/D de 29.4, con una longitud de 876 mm y 30 mm de diámetro. Se utilizó una bomba peristáltica marca Masterflex con un cabezal 7518-12 para la alimentación del material al extrusor. Se utilizó una configuración de husillo de flujo positivo, la cual al no poseer vueltas izquierdas, favorece principalmente el bombeo con bajos esfuerzos de corte (Fig. 1). El perfil de temperaturas fue de 130-140-145-150-165 °C a una velocidad de 30 rpm. El tiempo de residencia determinado fue de 28 min.

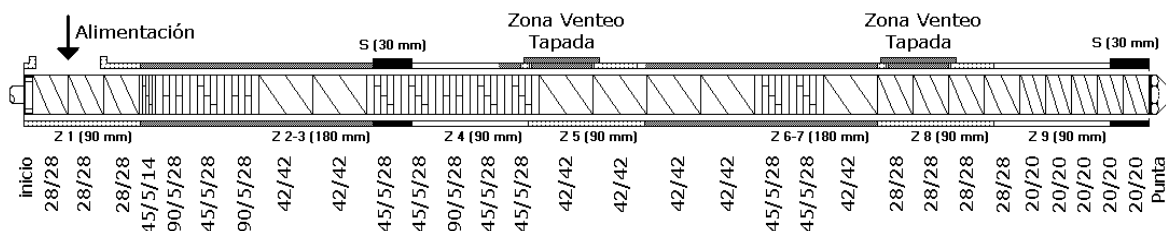


Figura 1. Configuración de los husillos empleados en la síntesis de los diferentes materiales

Evaluación

Los materiales se colocaron en una estufa con vacío para eliminar el monómero residual. Posteriormente, fueron sometidos a moldeo por compresión en unas prensas PHI a 200 °C, de donde se obtuvieron especímenes para evaluación de: i) resistencia al impacto de acuerdo a la norma ASTM-D256, ii) análisis dinámico mecánico en la región de 30-120 °C y iii) morfología mediante microscopía electrónica por transmisión (TEM)

Resultados y Discusión

En la Figura 2 se muestran las micrografías obtenidas para el HIPS-blanco y para el HIPS-ZnO. Independientemente del sistema evaluado, se aprecia que en ambos casos se genera una buena dispersión de partículas las cuales contienen oclusiones múltiples. En el caso de adicionar el nano-ZnO las partículas generadas son en general de menor tamaño. Si bien estructuras semejantes a este tipo es común encontrarlas en polimerizaciones en masa en proceso batch, el extrusor permite también su obtención. Esto puede ser posible, debido a que en la primera zona de amasamiento durante la reacción tienen lugar eficientemente tanto la reacción de injerto como la inversión de fases. De lo contrario no existirían partículas dispersas con oclusiones de poliestireno.

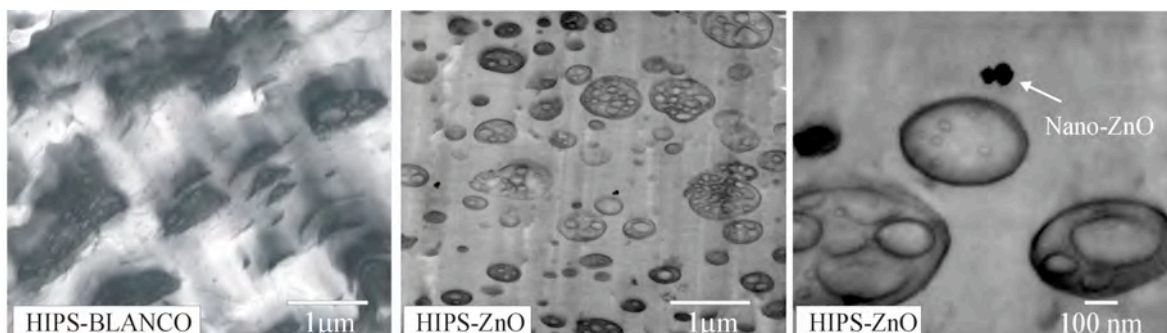


Fig. 1 Morfologías correspondientes al HIPS-Blanco y HIPS-ZnO obtenidos por extrusión reactiva.

Por su parte, en la Fig. 3 aparece el comportamiento dinámico-mecánico de los diferentes materiales en función de la temperatura. Se puede observar que la temperatura de transición vítrea de la fase de PS (tomada como el pico máximo del E'') varía entre 88-110 °C, aunque el HIPS-Blanco presenta el mayor valor. Por su lado el módulo de almacenamiento E' , también varía considerablemente desde 1572 MPa para el HIPS-Blanco hasta 2002 MPa para el HIPS-ZnO, pasando por 1881 MPa para el HIPS- 93A y 1942 MPa para el HIPS-MWNTC. Este comportamiento puede atribuirse al hecho de que las nanoestructuras poseen un alto módulo, el cual es conferido en turno al HIPS.

Finalmente los valores obtenidos de resistencia al impacto en ft-lb_f/in del HIPS-Blanco = 4.2; HIPS-93A = 1.05; HIPS ZnO = 0.82; y HIPS-MWNTC = 1.01, reflejan para el HIPS-Blanco un valor de súper alto impacto, lo cual supera bajo las mismas condiciones de síntesis a un HIPS obtenido por un proceso en masa Batch. Los valores obtenidos por los

demás materiales sintetizados en presencia de nanopartículas, presentan valores aceptables que los posicionan como de alto impacto.

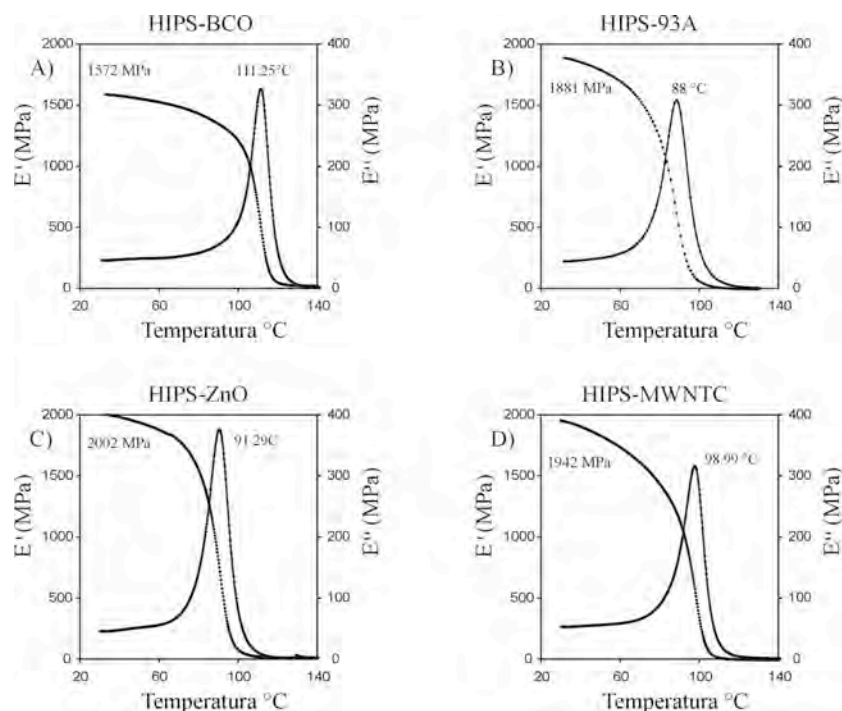


Fig. 3. Comportamiento dinámico-mecánico de los diferentes materiales obtenidos por extrusión reactiva en presencia de nanopartículas

Conclusiones

Es posible obtener mediante extrusión reactiva poliestirenos de alto impacto en presencia y ausencia de nanopartículas orgánicas e inorgánicas con elevados valores de resistencia al impacto. Las morfologías generadas tanto en el HIPS-Blanco como en el HIPS ZnO presentaron múltiples oclusiones de PS.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo económico brindado a través de proyecto CB-007/80158

Referencias

1. Aggarwal S.L. and Livigni R.A., Polym. Eng. and Sci., **8**, 498 (1977)
2. Bagcioglu C., Sen S., Yagci Y., Nugay T. and Nugay N., e-polymers, No. 097 (2008)
3. Todd D.B. , Chem. Eng. Prog., **88**, 72-4 (1992)

EFFECTO DEL POLIPROPILEN GLICOL DIGLICIL ÉTER EN LAS PROPIEDADES DE DESALACIÓN DE LAS MEMBRANAS DE ACETATO DE CELULOSA.

M. G. López¹, J. Ramos², I. I. Rangel³, R. Manríquez⁴, R. González⁵

¹Universidad Autónoma de Nayarit- prue044@hotmail.com; ² Universidad de Guadalajara- jramosq@dmcyp.cucei.udg.mx; ³Universidad Juárez Autónoma de Tabasco- idalia.rangel@dacb.ujat.mx; ⁴Universidad de Guadalajara- rmanri@dmcyp.cucei.udg.mx; ⁵Universidad de Guadalajara- ricagcruz@gmail.com

Resumen

Hoy en día nos encontramos con un creciente problema: “la escasez de agua para beber”. Nuestro planeta cuenta con grandes cantidades de agua con el único problema de que en su mayoría es agua salada, por lo que nos vemos obligados a mantener una búsqueda constante en la mejora de nuestros procesos de desalación.

Las membranas de acetato de celulosa (ac) presentan una excelente estabilidad química frente a la mayoría de los alcoholes, hidrocarburos, aceites y soluciones acuosas con pH entre 4 y 8. Sin embargo, sus propiedades mecánicas no son las óptimas para esta aplicación. En este trabajo se presenta un estudio de los efectos del polipropileno glicol diglicil éter (ppgdge) como entrecruzante de las cadenas de ac con el fin de aumentar la resistencia mecánica de las membranas. La obtención de las membranas se realizó de la siguiente manera: a una solución de 1 g de ac y 60 mL de acetona se le agregaron 50 y 100 µL de ppgdge y se mezcló durante 2 horas a temperatura ambiente. Posteriormente se vertieron cantidades iguales de estas soluciones en cajas Petri y se dejó evaporar el solvente; de esta manera se obtuvieron membranas que se probaron para la desalación de una salmuera de 33000ppm.

Introducción

“La escasez de agua para beber” hoy en día es un creciente problema. Nuestro planeta cuenta con grandes cantidades de agua con el único problema de que en su mayoría es agua salada. La creciente demanda de agua potable ha enfocado la atención en la búsqueda de nuevas fuentes, el agua de mar usualmente ha sido considerada el último recurso, argumentando que el proceso de desalación es más caro que el tratamiento del agua de otras fuentes. Sin embargo la ósmosis inversa podría hacer esta fuente de agua más económicamente factible. La ósmosis consiste en un flujo a través de una membrana semipermeable que permite el paso de disolvente pero no de soluto de la región de baja concentración a la de alta concentración de soluto. En cambio la ósmosis inversa es en general un proceso de separación en el que la dirección del flujo es en sentido contrario al de la ósmosis, es decir, la membrana permite el paso del disolvente de la región de alta concentración a la de baja concentración de soluto.

El material más común en la fabricación de membranas para ósmosis inversa es el acetato de celulosa (ac), de hecho fue uno de los primeros materiales empleados en la fabricación de membranas y que aún es utilizado, especialmente en el tratamiento de agua. Las

membranas de ac presentan una excelente estabilidad química frente a la mayoría de los alcoholes, hidrocarburos, aceites y soluciones acuosas con pH entre 4 y 8. Sin embargo, sus propiedades mecánicas no son las óptimas, razón por la cual en este trabajo se intentó mejorar dichas propiedades mediante “entrecruzamiento” de las cadenas de ac con ppgdge.

Sección Experimental

Durante este trabajo se planteó encontrar una membrana capaz de purificar el agua sin aplicar un incremento significativo de presión, además de aumentar su resistencia; se inició comprobando en el laboratorio los inconvenientes que se tienen al usar sólo mezclas de ac con acetona (0.0167g/mL) en el que las propiedades de desalación son relativamente bajas. Estas propiedades se midieron a partir de una solución de salmuera con cantidades de sal parecidas a las del mar (33,000 ppm), reteniendo en un paso de filtrado a presión atmosférica cerca del 5.29% de la sal total. Al obtener estos resultados poco satisfactorios se intentó entrecruzar covalentemente al ac con un diepóxido a dos diferentes concentraciones; utilizando en este caso el polipropilén glicol diglicil éter (ppgdge) de la siguiente manera: Se disolvió en 60mL de acetona 1g de ac con peso molecular promedio de 30000, además de 50 μ L y 100 μ L del diepóxido y se mezcló durante 2 horas a temperatura ambiente. Posteriormente se vertieron cantidades iguales de las soluciones en cajas Petri y se dejó evaporar el solvente; de esta manera se obtuvieron membranas que se probaron para la desalación de una salmuera de 33000 ppm.

A las membranas lavadas con metanol se les realizaron estudios de RMN de ^1H y ^{13}C para saber si se había logrado el entrecruzamiento esperado.

Resultados y Discusión

La adición de ppgdge al ac mejoró sustancialmente la consistencia mecánica de las membranas obtenidas, es decir, presentaron mayor estabilidad a la ruptura y mejor flexibilidad, comparadas con las membranas obtenidas sólo a partir de ac, lo cual en primera instancia hizo suponer que se había logrado el entrecruzamiento esperado. Sin embargo, los estudios realizados mediante la técnica de RMN mostraron que éste no se logró, ya que después de lavar las membranas con metanol, estas últimas presentaron los espectros característicos del acetato de celulosa, esto es, prácticamente el mismo patrón, solamente aparece un pico ligeramente visible alrededor de 1.2 ppm donde se espera la señal de los metilos del ppgdge, figura 1.

En lo que respecta a las pruebas de desalación, el mayor rendimiento en el filtrado de la salmuera se obtuvo con las membranas de la mezcla con concentración de 1g ac/100 μ L de ppgdge, reteniendo 12.49 % del contenido inicial de sal en la solución en un solo paso, esto sin necesidad de aplicar grandes incrementos de presión ya que sólo se emplearon 20psi.

Los resultados para cada una de las muestras, se presentan en las Tablas 1, 2 y 3.

En la Tabla 1 se presentan tres experimentos de desalación con membranas obtenidas a partir solo de acetato de celulosa. En promedio de los tres experimentos fue que se retuvo 5.3% de las sal original en solo un filtrado a presión ambiente.

La adición de 50 µL de ppgdge a 1g de ac mejoró tanto las condiciones de desalación como de resistencia mecánica y flexibilidad de las membranas, llegando a ser del doble (10.9%) en el porcentaje de desalación que la del ac a presión ambiente y en un solo paso de filtrado, esto se puede apreciar de la Tabla 2.

En la Tabla 3 se reportan los resultados de haber adicionado 100 mL de ppgdge a 1g de ac, solamente una mejora sustancial se logró respecto de la desalación (12.9%) , aunque esta vez se realizó el experimento a 20 psi de presión.

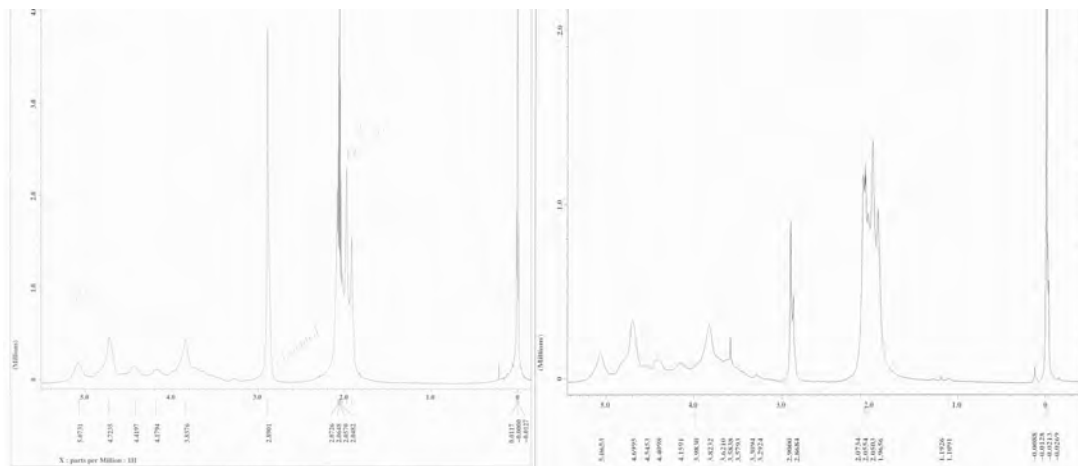


Figura 1. RMN de H+. Izquierda: AC puro, membrana lavada con metanol.

Tabla 1. Membranas de acetato de celulosa a presión ambiente.

Membranas de ac 30,000	
33,000 ppm	31,300 ppm
33,000 ppm	31,850 ppm
33,000 ppm	30,612 ppm

Tabla 2. Membranas con 50µL de ppgdge .

Concentración inicial	Concentración final
33,000 ppm	28,000.00 ppm
33,000 ppm	28,380.00 ppm
33,000 ppm	31,390.00 ppm
33,000 ppm	29,904.00 ppm
33,000 ppm	29,329.41 ppm

Tabla 3. Membranas con 100µL de ppgdge.

Concentración inicial	Concentración final
33, 000ppm	30, 157. 143ppm
33, 000ppm	27, 920. 000ppm
33, 000ppm	27, 065. 220ppm
33, 000ppm	29, 790. 690ppm
33, 000ppm	29, 446. 150ppm

Conclusiones

Se realizaron estudios que nos permitieron desarrollar un método más simple para mejorar las propiedades de desalación en las membranas de acetato de celulosa. El efecto del poli propilen glicol diglicil éter demostró ser la mejor opción, ya que incrementa las propiedades de desalación de las membranas de ac iniciales, en más del 100%.

Además pudimos observar que al agregar el ppgdge se mejoran las propiedades mecánicas confiriendo a la membrana mayor resistencia a la ruptura y mejor flexibilidad.

Dado lo anterior se obtuvieron membranas resistentes y con un mayor porcentaje de retención de sales por lo que en un futuro próximo se puede considerar viable la realización de mas estudios para lograr el entrecruzamiento covalente y mejorar la desalación.

Agradecimientos

A la Dra. Bárbara Gordillo por el apoyo en la obtención de la RMN y por la asesoría en la realización de los experimentos orientados al entrecruzamiento de las cadenas de ac.

Referencias

1. H. El-Saied, A.H. Basta, B.N. Barsoum, M.M. Elberry J. Desalination 2003, 159, 171-181.
2. M. Elimelech, W.H. Chen, J.J. Waypa J. Desalination 1994, 95, 269-286.
3. S.P. Nunes, H. –V. Peinemann Eds. in Membrane Technology in the Chemical Industry; Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
4. G.D. Wuppertal, L.S. Schwelm, W.A. Essen, U.S. Patent 5 387 345, 1995.

EVALUACIÓN ELECTROFISIOLÓGICA EN RATAS CON IMPLANTES POLIMÉRICOS EN LA MÉDULA ESPINAL

A. Díaz², H. Salgado³, R. Olayo¹, J. Morales¹, G. Cruz⁴, G. Olayo⁴, L. Alvarez¹, A. Morales¹, J. Manjarrez², C. Ríos², R. Mondragón¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa/Departamento de Ingeniería Eléctrica, San Rafael Atlixco 186, C.P.09340, Distrito Federal, México – ruy.lozano@gmail.com

²Instituto Nacional de Neurología y Neurocirugía/Departamento de Neuroquímica, Distrito Federal, México

³Instituto Mexicano del Seguro Social/Unidad de Investigación Médica en Enfermedades Neurológicas, Hospital de especialidades Centro Médico Nacional Siglo XXI, Distrito Federal, México

⁴Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares/Departamento de Síntesis y Caracterización, Distrito Federal, México

Resumen – El presente trabajo presenta un estudio acerca de los efectos de tres polímeros semiconductores sintetizados por plasma: polipirrol (PPy), polipirrol/Iodo (PPy/I) y polipirrol/polietilenglicol (PPy/PEG). Estos polímeros fueron caracterizados por análisis de infrarrojo y medición de conductividad eléctrica con condiciones de humedad, y fueron implantados en un modelo de lesión por sección completa en la medula espinal de ratas, evaluando los parámetros de recuperación después de la lesión mediante potenciales evocados somatosensoriales (PES), una escala de recuperación motora (BBB) y técnicas histológicas (HE). Los polímeros mostraron una buena integración con el tejido nervioso, se observó una mayor recuperación de la función motora en los animales con implantes de PPy y PPy/PEG así como un incremento en la latencia de los PES al ser comparados con el grupo control.

Introducción

Después de una lesión de la médula espinal se desencadenan una serie de eventos denominados mecanismos secundarios de lesión que incrementan el daño original y son responsables del déficit neurológico permanente conjuntamente existe una baja capacidad de regeneración espontánea de las fibras nerviosas, actualmente no se cuenta con una estrategia terapéutica efectiva para restablecer la función neurológica debido a la complejidad para regular los mecanismos de daño secundario.[1] Muchos trabajos han propuesto la utilización de diferentes materiales para la reparación del tejido lesionado. Esos materiales incluyen tejidos vivos, tales como los implantes de células madre, células de Schwann, y factores tróficos, entre otros. Sin embargo, hasta ahora, la mayoría de los intentos terapéuticos han fracasado al no poder restablecer la función nerviosa perdida de forma significativa, esto ha llevado a implementar nuevas estrategias como el uso de polímeros.[2] En esta dirección, el uso de polímeros sintetizados por plasma derivados del pirrol está surgiendo como una alternativa interesante de tratamiento. Con el fin de determinar la integridad de la médula espinal se han desarrollado escalas como la de Basso, Beattie y Bresnahan (BBB) [3] que evalúa la función motora (la calidad de la marcha). También, se han utilizado ampliamente los potenciales evocados somatosensoriales (PES) que permiten registrar la actividad eléctrica que se presenta en el sistema nervioso en respuesta a un estímulo. [4]

Sección Experimental

Polimerización e implante

Se sintetizaron 3 películas delgadas por medio de la polimerización por plasma: PPy, PPy/I y PPy/PEG en un reactor tubular de vidrio con los siguientes parámetros: potencia 18W, frecuencia 13.5MHz, presión 1.5×10^{-2} Torr y temperatura 365K, el tiempo total de reacción fue de 300min. Las películas obtenidas se molieron y se compactaron para formar una pastilla que se utilizó como implante. Para caracterizar los materiales se realizaron análisis de infrarrojo con un espectrofotómetro Perkin Elmer 2000, usando 32 barridos por muestra; y el cálculo de conductividad eléctrica bajo condiciones de humedad relativa se realizó dentro de una cámara sellada de vidrio con un higrómetro de pelo de caballo y se realizaron mediciones de resistencia eléctrica. [2]

Desarrollo experimental

Se utilizaron 22 ratas de la cepa Long Evans, hembras adultas entre 12-14 semanas de edad con peso corporal de entre 220-260g. Para obtener el registro de los PES, los animales fueron anestesiados y montados en un equipo estereotáxico y se colocaron electrodos intracraneales sobre la corteza somatosensorial.[5] Después de un periodo de recuperación fueron registrados los PES para comprobar la integridad de la médula espinal y la correcta colocación de los electrodos. Un día después, previa anestesia se sometieron a un modelo de LPSC de la medula espinal, después se introdujo el implante en forma transversal asignado a los animales en los grupos:

- Grupo control: LPSC (n=6).
- Grupo PPy: LPSC más implante (n=5).
- Grupo PPy/I: LPSC más implante (n=6).
- Grupo PPy/PEG: LPSC más implante (n=5).

Escala funcional BBB y registro de PES

La evaluación de la función motora se realizó por medio de la escala BBB, la cual evalúa la marcha tomando en consideración las articulaciones de la cadera, rodilla y tobillo a través de 22 grados de recuperación motora; donde el grado 0 representa la ausencia de movimiento y el grado 21 una marcha normal. Los PES fueron registrados con un equipo Nicolet Viking IV™, se estimuló por corriente (3-10mA) el nervio anterior del tobillo con electrodos de superficie aplicando pulsos cuadrados a una frecuencia de 3.1Hz y 0.2ms de duración, utilizando un filtro pasa banda (20-300Hz), se promediaron 100 respuestas.[6] Las evaluaciones de BBB y registros de PES se realizaron una vez por semana durante ocho semanas comenzando un día después de la LPSC. Los PES fueron sometidas a un análisis mediante un espectrograma con el software Matlab 6.5™. Después se utilizó el cálculo de la Correlación Cruzada Bidimensional Normalizada (CCBN) para el reconocimiento de patrones.[7]

Estudio histológico

Después de ocho semanas de la LPSC de la médula espinal los animales fueron sacrificados. Se retiró un segmento de la médula espinal de 1cm de largo aproximadamente y se trató la muestra con la técnica HE para analizar la cantidad de tejido preservado.

Resultados y Discusión

Polimerización e implante

La Figura 1 contiene los espectros IR de transmitancia de los polímeros. El espectro incluye los picos característicos del pirrol sintetizado por plasma. Los espectros se componen principalmente de tres bandas de absorción. La primera se encuentra entre $2400-3600\text{ cm}^{-1}$, en esta banda se destacan las aminas primarias (C-NH_2). La segunda banda entre $1000-1800\text{ cm}^{-1}$. La tercer banda de absorción se localiza entre $400-800\text{ cm}^{-1}$, está asociada con las sustituciones en anillos del Pirrol, con el crecimiento de los polímeros, con ramificación parcial y entrecruzamiento de las cadenas. Figura 1. La polimerización por plasma permite obtener materiales donde sólo intervienen en la reacción los monómeros iniciales y especies químicas derivadas de estos, así la potencial respuesta inflamatoria está limitada a la provocada por sustancias derivadas de la combinación de monómeros.

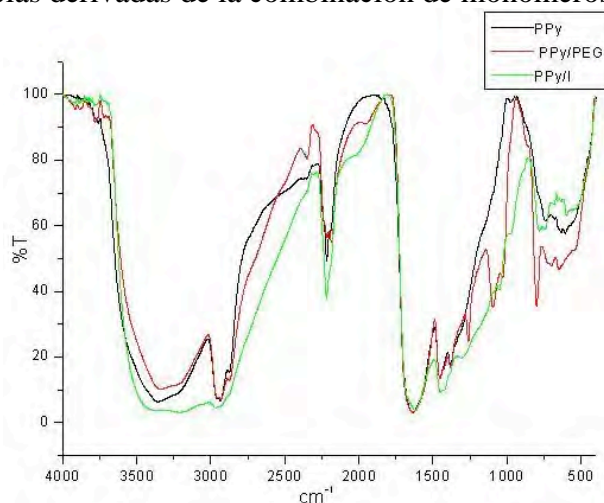


Figura 1: Espectro de transmitancia de los Polímeros.

Las características eléctricas de los polímeros se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Características eléctricas de los Polímeros en condiciones de humedad.

Polímero	Humedad Relativa	Resistencia	Resistividad	Conductividad
PPy	50%	390MΩ	35GΩcm	28.57pS/cm
	90%	16MΩ	1.43GΩcm	696pS/cm
PPy/I	40%	2.46MΩ	243.36MΩcm	4.1nS/cm
	88%	8.5KΩ	840.88KΩcm	1.189μS/cm
PPy/PEG	35%	GΩ	-----	-----
	85%	GΩ	-----	-----

Evaluación funcional BBB y registro de PES

En la evaluación funcional BBB se observó una recuperación de 2.43 y 2.5 veces mayor en los animales implantados con PPy (4.60) y PPy/I (4.67) respectivamente con respecto al grupo control (2.17) ($p < 0.05$). Figura 2. La mayor conductividad eléctrica de los polímeros puede ser responsable de que estos grupos mostraran una mayor recuperación al interactuar eléctricamente con el tejido nervioso.

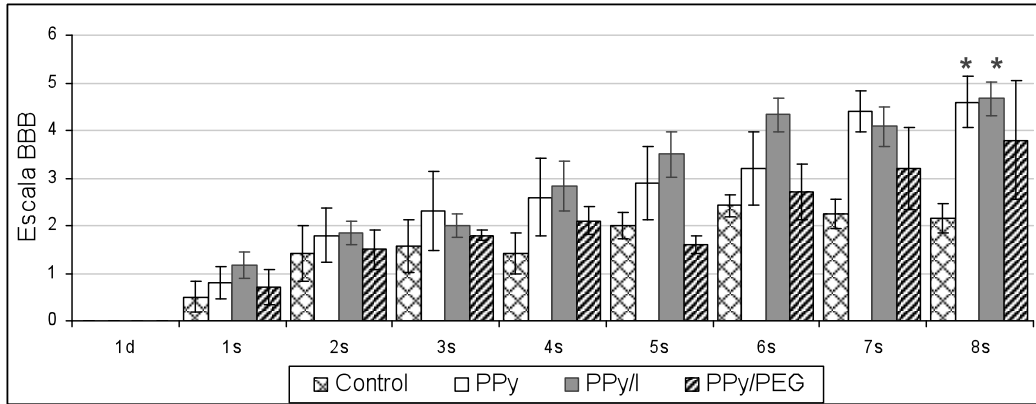


Figura 2: Recuperación motora evaluada con la escala BBB. Los resultados están expresados como medias \pm E.E. El análisis de ANOVA de medidas repetidas seguida de la prueba de Dunnett. * $p < 0.05$.

Se obtuvieron los espectrogramas de los PES registrados y se midieron los parámetros de amplitud y latencia, tomando como plantilla el espectro de las ondas N1 y P1 en el espectrograma del registro previo a la LPSC para cada animal y aplicando la CCBN, las mediciones se tomaron a partir de los picos más altos del segmento encontrado. Figura 3.

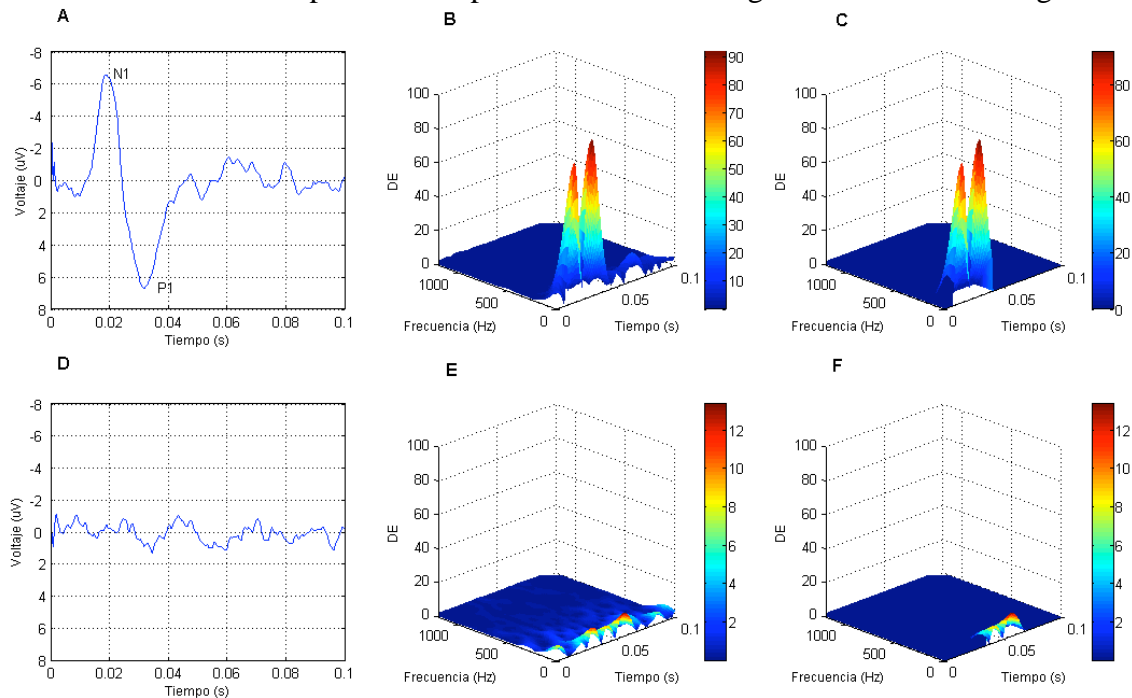


Figura 3: Evaluación de PES. (A) PES previo a la LPSC; (B) Espectrograma de A; (C) Patrón recortado de B; (D) PES cuatro semanas después de la LPSC; (E) Espectrograma de D; (F) Potenciales encontrados en E con el patrón C.

Las mediciones de latencia para la onda P1 se muestran en la figura 4, se observó una diferencia estadísticamente significativa para los grupos PPy y PPy/I al ser comparados con el grupo control (* $p < 0.05$).

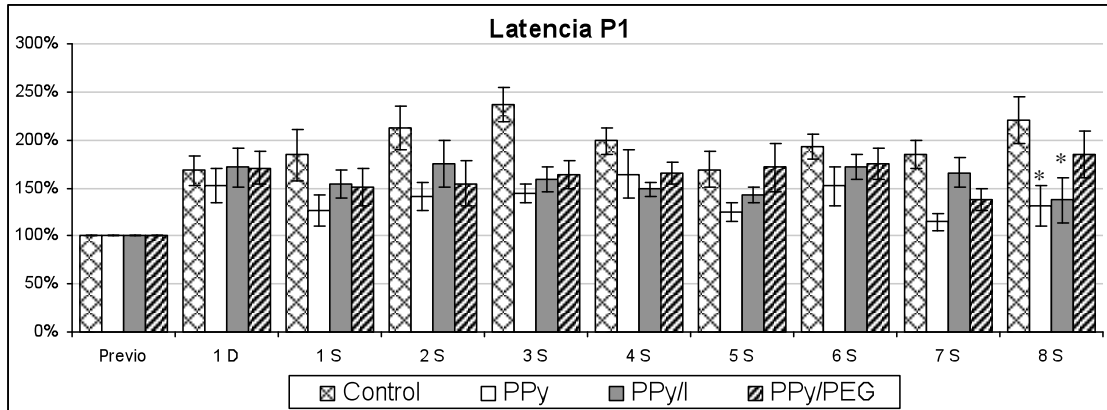


Figura 4: Latencia de la onda P1. Los resultados están expresados en porcentaje \pm E.E. Análisis de ANOVA de medidas repetidas seguida de la prueba de Dunnett. * $p < 0.05$.

Estudio histológico

El tejido de animales que recibieron los implantes, se observa una buena integración de los materiales y proliferación celular Figura 5.B,C,D. En el grupo implantado con PPy/I hay pocas cavidades en la interfaz médula-polímero. El grupo implantado con PPy/PEG presenta quistes en la zona del implante, pero no en la zona periférica, mostrando preservación de tejido Figura 5.D. El grupo control presento quistes de tamaños variables y la zona de lesión se extendió Figura 5 A.

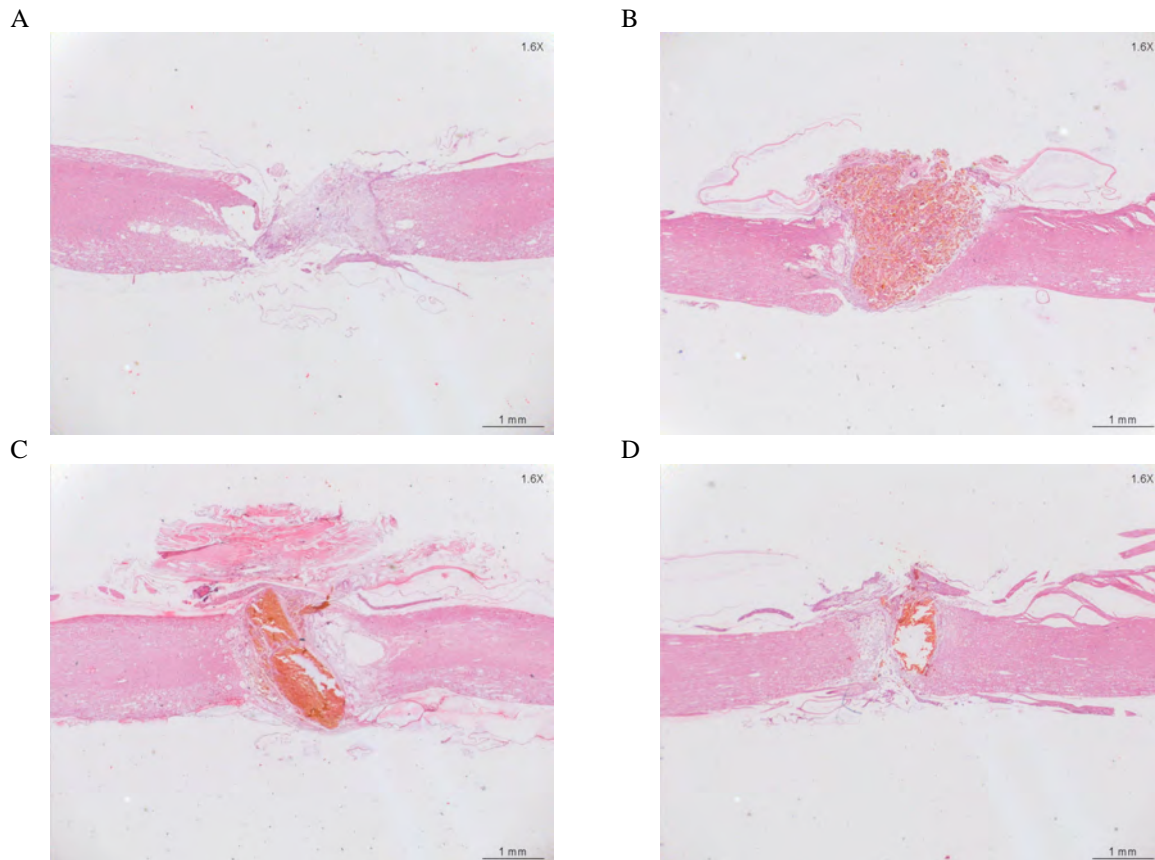


Figura 5: Cortes histológicos. (A) Control; (B) PPy; (C) PPy/I (D) PPy/PEG.

La figura 6 muestra la cantidad de tejido preservado después de la LPSC. Se analizó en un área de 52mm^2 . En el grupo control fue del 17.37%, mientras que en los grupos implantados con PPy 24.92%, PPy/I 24.12% y PPy/PEG 21.94% y las medias fueron 9.03mm^2 , 12.96mm^2 , 12.54mm^2 y 11.41mm^2 respectivamente con una $p < 0.05$ para el grupo PPy y PPy/I de un análisis de ANOVA, seguido por el test de Dunnett.

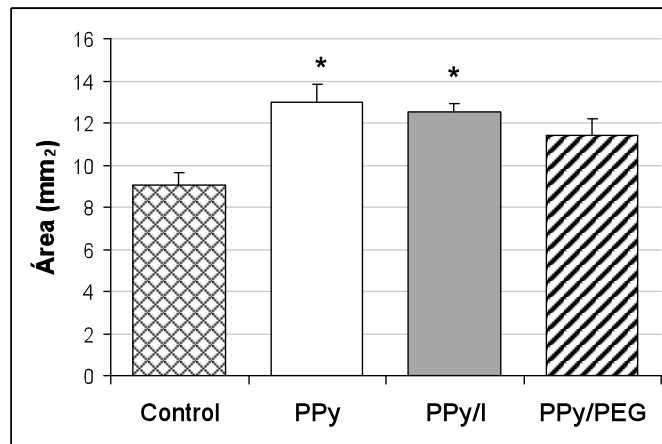


Figura 6: Análisis de tejido preservado. Resultados expresados como medias \pm E.E. ANOVA de una vía seguida de prueba de Dunnett. * $p < 0.05$.

Conclusiones

Las propiedades eléctricas de los polímeros de PPy y PPy/I pueden traducirse en un aumento de la recuperación funcional.

Los implantes de PPy y PPy/I tienen un efecto neuroprotector al observarse una mayor cantidad de tejido nervioso al ser comparado con el grupo control.

Los grupos tratados con implantes de PPy y PPy/I muestran una diferencia estadísticamente significativa ($p < 0.05$) en la latencia al ser comparados con el grupo control, además, promovieron una mayor recuperación motora al ser evaluada por medio de la escala BBB en comparación con el grupo control.

El implante de electrodos intracraneales a largo plazo son de utilidad para implementar los registros de PES en un modelo crónico.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT-México) por el financiamiento parcial a este proyecto SEP-2004-C01-46467.

Referencias

1. A. Díaz, G. Guisar, C. Ríos. Rev Med IMSS. 2002, 40 (5): 437-455.
2. R. Olayo, et al., J Mater Sci: Mater Med. 2007, 10.1007/s10856-007-3080-z.
3. D. Basso, M. Beattie, J. Bresnahan. Exp Neurol. 1996, 139: 244-256.
4. E. Misulis; Spehlmann's *Evoked potential primer*. Butterworth-Heinemann, United States of America, 1994.
5. G. Paxinos, C. Watson. *The rat brain in stereotaxic coordinates*, Academic Press, 1998.
6. Y. Hu, et al., J Neurol Psychiatry. 2001, 71:732-740.
7. R. González, R. Woods, *Tratamiento digital de imágenes*. Addison-Wesley Díaz de Santos, Ed. 1996.

SÍNTESIS DE POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO EN PRESENCIA DE NANOPARTÍCULAS EMPLEANDO POLIBUTADIENO ALTO CIS

R. González Vega¹, R. Díaz de León¹, P. Acuña¹, R. Betancourt¹, A. Espinosa Muños¹,
R. Santillana², L. Falcón³ y J. Díaz Elizondo⁴

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna # 140, Saltillo, México

²Instituto Tecnológico de Saltillo, Saltillo, México

Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, Saltillo, México

Universidad Autónoma del Noreste, Saltillo, México

rdeleon@ciqua.mx

Resumen – En este trabajo se llevo a cabo la síntesis en batch de poliestireno de alto impacto (HIPS), en presencia de diversas nanoestructuras [nanoarcillas (Cloisite 93A y Cloisite 20A) nanopartículas de ZnO y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT por sus siglas en ingles)]. El hule utilizado fue un polibutadieno (PB) alto cis, al 9.2 % P/P, empleando una mezcla de peróxido de benzoílo/perbenzoato de terbutilo en una relación 50/50 en peso como sistema de iniciación a una concentración de 0.05 % P/P. La síntesis fue llevada a una temperatura de 100 °C. Los materiales obtenidos fueron caracterizados usando pruebas fisicoquímicas, reológicas, térmicas, microscópicas y mecánicas. Si bien la presencia de las nanopartículas afecta la cinética de reacción, los MWCNT disminuyen más considerablemente la velocidad polimerización. En términos mecánicos se obtuvieron valores de alto impacto aunque con las nanoarcillas, existe una disminución drástica de dicha propiedad.

INTRODUCCION

El poliestireno de alto impacto (HIPS) es un termoplástico comúnmente utilizado para la fabricación de empaques de juguetes, botes, electrodomésticos, circuitos electrónicos y diversos productos ligeros y resistentes en la industria. Debido a su gran facilidad de síntesis y procesamiento. Aunque como todo material tiene sus limitantes, tales como poca resistencia a los impactos fuertes, deflexión al estar en contacto con el calor y su poca resistencia al fuego. Para mejorar las deficiencias anteriores, se utilizan elastómeros como refuerzos del poliestireno para mejorar su resistencia pero comprometiendo la rigidez del material resultante. Debido a esto en los últimos tiempos se a estado estudiando la forma de restablecer y mejorar las propiedades de este tipo de polímeros y una gran alternativa es la aplicación de nanopartículas, ya que las propiedades que estas poseen brindan en los polímeros donde se incorporan una mejora significativa en las propiedades por ejemplo en resistencia al impacto, conductividad, retardancia al fuego, estabilidad térmica, entre otras. En el presente trabajo se llevo a cabo la incorporación “*in situ*” de diferentes nanopartículas durante la síntesis en batch de poliestireno de alto impacto. Y se estudio el efecto de la adición, sobre las características de la polimerización y propiedades finales.

METODOLOGÍA

En la tabla 1 se expresan las recetas utilizadas para la síntesis de los diferentes HIPS's en las cuales se denota la elaboración de un blanco y 5 síntesis en presencia de distintas nanopartículas todas las reacciones se llevaron acabo en un reactor batch provisto de agitación se colocaron en el reactor las cantidades de estireno, polibutadieno alto cis y nanopartículas expresadas en la tabla 1 y se dispuso a agitación para tratar de homogenizar la mezcla durante varias horas bajo atmosfera inerte de nitrógeno, una vez realizado esto se agregaron los iniciadores BPO/PBTB.

Después se dispuso a calentar la mezcla a una temperatura de 110°C una vez conseguida dicha temperatura se inicia el tiempo de reacción en el cual se tomaron muestras cada 10 minutos hasta alcanzar la inversión de fases. Al tomar las muestras en los diferentes tiempos de reacción se hicieron soluciones al 10% P/P de polímero en tolueno para evaluar la viscosidad de Brookfield, además a el resto de la muestra se moldeo por compresión a 205°C. Después se maquinaron probetas para la prueba de resistencia al impacto de acuerdo a la norma ASTM D-256 y la evaluación dinámica mecánica. Además de la realización de diversas caracterizaciones como TGA, STEM, resistencia a la flama y la evaluación de el comportamiento cinético.

Tabla 1. Recetas para la obtención de HIPS

Material	[PB]	[SI]	[nano-P]	Tipo
HIPS-1	9.2	0.05	0.0	-
HIPS-2	9.2	0.05	1.0	93 A
HIPS-3I	9.2	0.05	0.5	ZnO
HIPS-4I	9.2	0.05	0.4	CNT
HIPS-5I	9.2	0.05	1.0	20A

[]: Concentración inicial expresada en % P/P; [SI]: concentración del sistema de iniciación; 50/50: BPO/PBTB

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al realizar la evaluación de el comportamiento cinético expresado en la Figura 1 se observa claramente una disminución en el porcentaje de conversión en los HIPS's sintetizados en presencia de nanopartículas con respecto a el blanco el cual presenta una mayor velocidad de conversión así como una producción superior de polímero con respecto a los demás esto es atribuible a el efecto de las nanopartículas sobre los radicales formados durante la polimerización los cuales pueden ser inhibidos por la presencia de dichas estructuras reflejándose en una menor producción de polímero que en el caso de los nanotubos de carbono de pared múltiple donde se observa la menor producción de polímero.

El comportamiento de la viscosidad durante la reacción ilustrado en la Figura 2. Presenta claramente que la viscosidad se ve aumentada cuando hay presencia de nanopartículas en la síntesis de HIPS en comparación de una síntesis sin estos materiales. Por su parte, para el análisis de resistencia al impacto se observa una disminución de dicha propiedad al realizar la síntesis de HIPS con las nanoestructuras utilizadas en este trabajo en comparación de aquel que no las tiene presentes siendo el más cercano a su valor el que contiene nanoestructuras de ZnO esto se presenta en la Figura 3A.

Para el análisis de resistencia a la flama se ve reflejado un ligero decremento de dicha propiedad al tener presentes los nanocompuestos utilizados en este trabajo siendo el menos resistente aquel que tiene nanotubos de carbono mostrado en la Figura 3B. En el caso de el análisis gravimétrico presentado en la figura 4. se ve claramente una mayor estabilidad térmica en los HIPS's sintetizados con nanocompuestos los cuales en los casos de las estructuras de Cloisite se observo la mayor estabilidad y siendo el HIPS blanco el menos estable esto nos da una clara referencia de los cambios producidos al introducir nanoestructuras. En el análisis de DMA mostrado en la figura 5. Se puede observar que en la mayoría de los casos de HIPS's en presencia de nanopartículas contrario a lo esperado un

menor incremento de rigidez a excepción de la cloisite 20A, la cual presento el mayor módulo de almacenamiento.

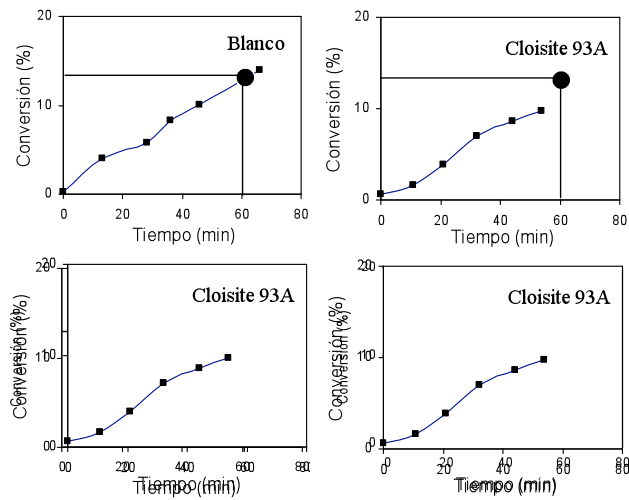


Figura 1. Comportamiento cinético.

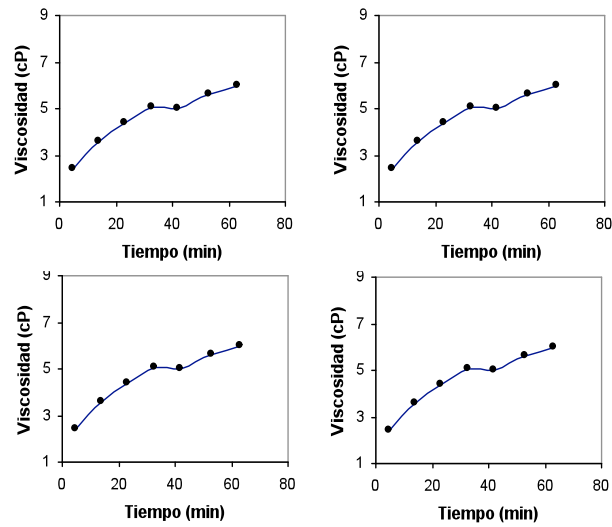


Figura 2. Comportamiento de viscosidad durante la reacción.

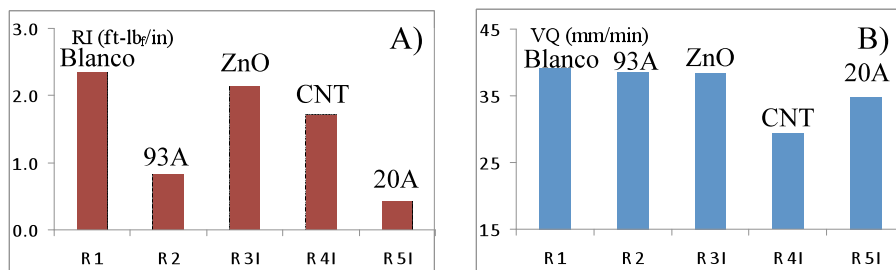


Figura 3. Resistencia a la flama y al impacto

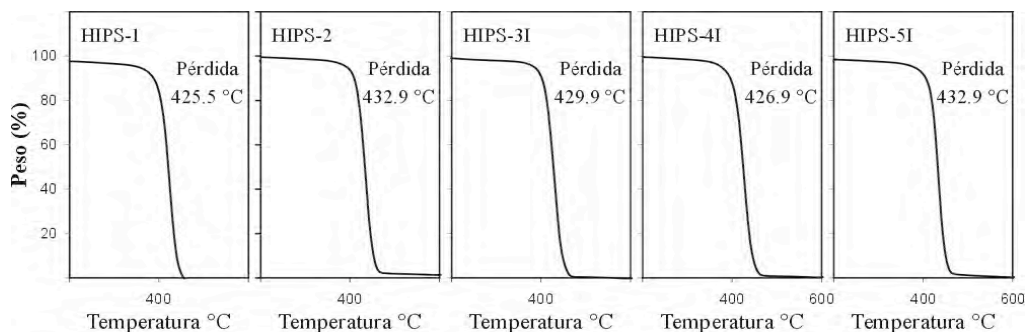


Figura 4. Análisis termogravimétrico.

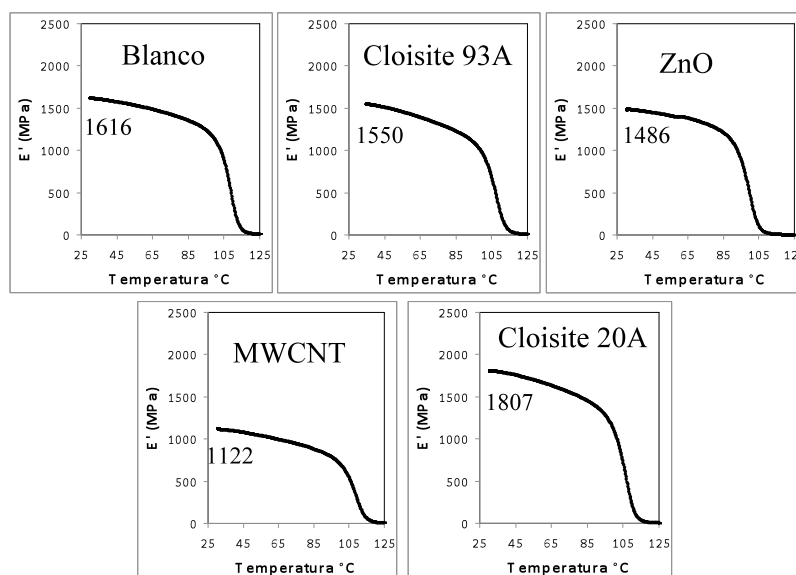


Figura 5. Análisis dinámico mecánico.

Conclusiones

La adición de nanoestructuras durante la síntesis de HIPS interfiere directamente sobre la cinética de polimerización, lo cual conduce a cambios en la viscosidad que repercuten en la morfología final del HIPS. La resistencia al impacto se ve afectada drásticamente por la presencia de nanoarcillas Sin embargo los correspondientes módulos de almacenamiento fueron los mayores esto nos demuestra que la introducción de dichas estructuras representa una alternativa realmente viable para la modificación de polímeros.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo económico brindado para la realización del presente trabajo a través del proyecto B-007/80158

Referencias

1. R. Díaz de León and G. Morales, *Polym. Eng. Sci.*, **47**(11), 1827-1838 (2007).
2. Grocela, T. A.; Nauman, E.B. *Polymer* 1993, 34, 2315.
3. Pastouini, M. T. Nunes, R. C. R. *J Appl Polym Sci* 1999, 74, 1361.

ESTUDIO DEL PROCESO DE INYECCIÓN Y TERMOFORMABILIDAD DE POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO BASADO EN POLIBUTADIENO ALTO CIS

R. Díaz de León¹, P. Acuña¹, F. Zendejo¹, F. Soriano¹ y J. Díaz Elizondo²

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna # 140, Saltillo, México

Universidad Autónoma del Noreste, Saltillo, México

rdeleon@ciqa.mx; pacuna@ciqa.mx

Resumen – Se estudio efecto de distintas variables del proceso de moldeo por inyección y termoformado sobre propiedades mecánicas y distribución de espesores de pared (DEP) respectivamente en poliestireno de alto impacto basado en polibutadieno alto cis. En ambos procesos se utilizó un diseño de experimentos factorial 2³. En el proceso de inyección se manipularon la temperatura de inyección (Ti), presión de inyección (Pi) y presión de sostenimiento (Ps) y se encontró que la resistencia al impacto disminuye al aumentar tanto la Ti como la Ps y aumenta al incrementar la Pi. Bajo las condiciones evaluadas, la resistencia al impacto varió entre 124-153 J/m. En cuanto al proceso de termoformado se variaron la presión del asistente (Pa), tiempo de calentamiento de la hoja (Tc) y tiempo de cerrado del molde (t) y se observó que al aumentar la Pa y Tc el DEP aumenta, sin embargo, al aumentar el t disminuye el DEP. El DEP varió entre 0.0049-0.0083

Introducción

El el poliestireno de alto impacto (HIPS) presenta un buen balance de propiedades mecánicas y de flujo. Dicho balance se debe a la forma en que se encuentra estructurado basada en una fase dispersa de partículas elastoméricas ocluidas con PS y una fase continua de PS [1]. La respuesta mecánica de este material se asocia principalmente con el tamaño y tipo de partícula elastomérica [2] mientras que las propiedades de flujo dependen en mayor medida de las características de la matriz tales como peso molecular y distribución de pesos moleculares. Ambas características, tanto de la fase dispersa y continua, dependen de las variables de síntesis y del tipo de proceso de obtención. Sin embargo, mediante la adecuada selección de las variables en los procesos de transformación es posible también manipular considerablemente la respuesta mecánica. Asimismo, durante la aplicación final es indispensable llevar a cabo la adecuada selección de las variables del proceso de transformación a fin de asegurar un adecuado tiempo de vida útil del material. En este trabajo se estudio efecto de distintas variables del proceso de moldeo por inyección y termoformado sobre propiedades mecánicas y distribución de espesores de pared (DEP) respectivamente en poliestireno de alto impacto basado en polibutadieno alto cis.

Sección Experimental

Síntesis de HIPS

Se sintetizó un HIPS mediante el proceso masa-suspensión utilizando polibutadieno alto cis, al 9.2 % P/P, en la etapa masa se utilizó BPO como iniciador a una concentración de 0.1 % P/P a una temperatura de 90 °C y 60 rpm. Posteriormente la reacción se continuó en suspensión en presencia de perbenzoato de terbutilo al 0.1 % P/P. a 125°C por 2 h y 150 °C por 2 h. Finalmente el material se lavó y se seco a vacío a 50 °C.

Procesamiento

El HIPS obtenido fue inyectado y termoformado bajo distintas condiciones, las cuales fueron establecidas a partir de un diseño de experimentos factorial 2³. En el proceso de inyección se seleccionaron las variables: i) temperatura de inyección (Ti), ii) presión de

inyección (Pi) y iii) presión de sostenimiento Ps). Por su lado, para el proceso de termoformado se establecieron las variables: i) presión del asistente (Pa), ii) tiempo de calentamiento de la hoja (Tc) y iii) tiempo de cerrado del molde (t). En la Tabla 1 y 2 se muestra el cuadro experimental empleado en cada caso. El análisis estadístico se llevo a cabo utilizando el software MINITAB. Las pruebas mecánicas realizadas fueron resistencia al impacto de acuerdo a la norma ASTM-D256. Además, se evaluó la distribución de espesores de pared o coeficiente de variación de acuerdo a lo reportado previamente [3].

Tabla 1. Matriz experimental para el proceso de inyección con un DE 2³

Corrida	Ti (°C)	Pi (Bar)	Ps (Bar)
1	220	90	80
2	240	90	80
3	220	110	80
4	240	110	80
5	230	100	70
6	230	100	70
7	220	90	80
8	240	90	80

Ti: temperatura de inyección; Pi: presión de inyección; Ps: presión de sostenimiento

Tabla 2. Matriz experimental para el proceso de termoformado con un DE 2³

Corrida	Pa ()	Tc (s)	s (s)
1	40	32	1.2
2	80	42	1.2
3	40	32	1.2
4	80	42	2.2
5	80	32	1.2
6	80	32	2.2
7	40	42	2.2
8	40	42	1.2

Pa: presión del asistente; Tc: tiempo de calentamiento de la hoja y t: tiempo de cerrado del molde

Discusión de resultados

Proceso de Inyección

En la Figura 1, se reportan los efectos principales de Ti, Pi y Ps sobre la resistencia al impacto. Se aprecia que de las tres variables estudiadas, la que tienen mayor efecto sobre la resistencia al impacto es la Ti. El efecto tanto de la Pi y Ps, es prácticamente el mismo aunque antagónico. Ahora bien, se puede observar que al incrementar la temperatura de inyección de 220 a 240 °C la RI disminuye significativamente desde 119 a 90 J/m. Este comportamiento puede atribuirse a una parcial degradación en la fase de PS y también a un posible entrecruzamiento de la fase elastomérica. Por su parte al incrementar la presión de inyección se logra incrementar ligeramente la RI. Aunque el efecto no es tan relevante, este comportamiento se asocia a una mayor orientación en el HIPS, lo cual se traduce en un incremento en la anisotropía del material. Se ha reportado [4] que la resistencia al impacto aumenta en la medida que se incrementa la anisotropía. Finalmente al incrementar la presión de sostenimiento la resistencia al impacto disminuye ligeramente. Por su lado, en la Figura 2 se muestran las graficas de superficie de respuesta. Se observa en ambas figuras que al incrementar la Ti se provoca el mayor efecto sobre la resistencia al impacto, tanto a bajos y altos valores de Ps y Pi. Por su parte, al incrementar la Pi, tanto a bajas y altas Ti la RI aumenta. Sin embargo la Ps presenta un comportamiento antagónico, ya que a bajas Ti la resistencia aumenta al aumentar la Ps, mientras que a una alta Ti de 240 °C, la resistencia al impacto disminuye al aumentar la Ps (Figura 2B).

Proceso de Termoformado

En la Figura 3 se muestra el efecto principal de las variables de termoformado, sobre el coeficiente de variación. Se observa que al aumentar la Pa y Tc el DEP aumenta, sin embargo, al aumentar el t disminuye el DEP. El CV varió entre 0.0049-0.0083. En terminos de termoformado, se requiere que las piezas presenten en la medida de lo posible bajos

valores de CV, de manera que la mejor opción para lograrlo, es a través de un aumento en el tiempo de cerrado del molde. Por su parte, se observan en la Figura 4 las graficas de superficie de respuesta. En ella podemos apreciar que tanto a bajos y altos valores del TC, al aumentar el t, el CV disminuye (Figura 4A). Este comportamiento puede atribuirse al hecho de que a mayores tiempos para que ocurra la deformación de la pieza, es decir una velocidad de deformación menor existe un mejor ordenamiento molecular que permite una mayor homogeneidad en el espesor a lo largo de la pieza termoformada. Por su parte, en la Figura 4B, se observa que el menor CV se logra a bajas presiones del asistente, lo cual indica de nueva cuenta que el material responde mejor a bajas velocidades de deformación.

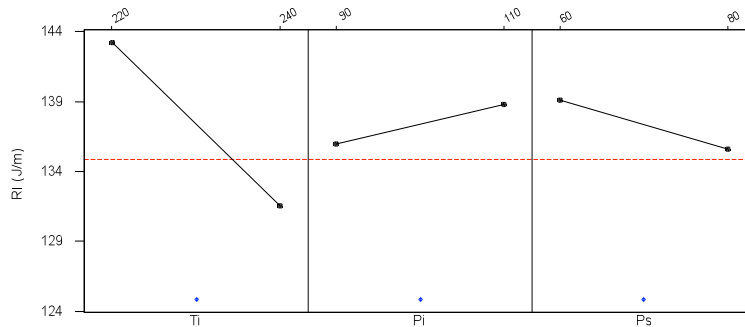


Fig. 1. Efectos principales de las variables de inyección: a) Ti, b) Pi y c) Ps, sobre la resistencia al impacto.

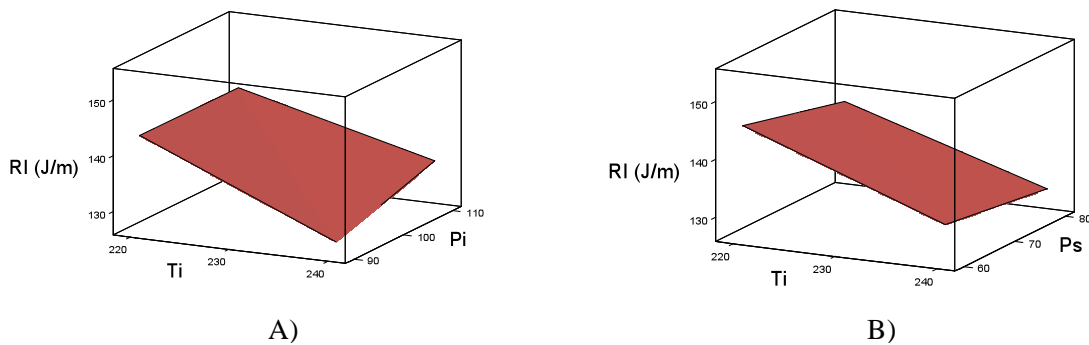


Fig. 2. Gráfica de superficie de respuesta de A) resistencia al impacto en función de Ti y Pi y B) resistencia al impacto en función de Ti y Ps

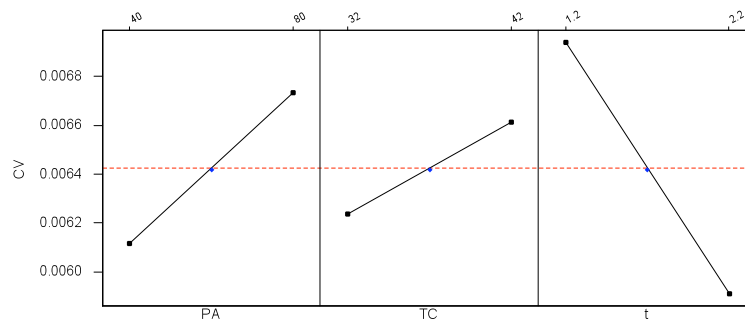


Fig. 3. Efectos principales de las variables de termoformado a) Pa, b) Tc y c) t, sobre el coeficiente de variación.

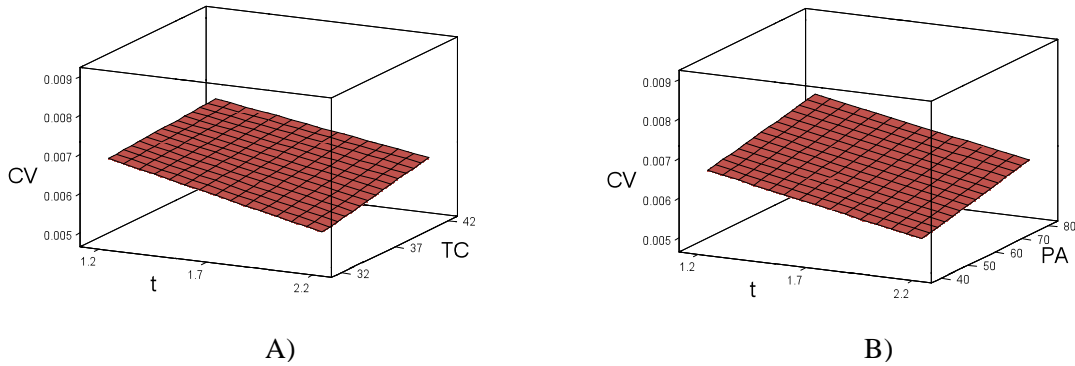


Fig. 4. Gráfica de superficie de respuesta de A) coeficiente de variación en función de t y TC y B) coeficiente de variación en función de t y PA

Conclusiones

Mediante el empleo de un diseño de experimentos del tipo factorial 2^3 , es posible establecer el efecto de distintas variables tanto del proceso de inyección como de termoformado sobre la resistencia al impacto y el coeficiente de variación respectivamente. De las variables seleccionadas en el proceso de inyección, la temperatura de inyección tiene la mayor influencia positiva sobre la resistencia al impacto. Por su parte en el termoformado, el tiempo de cerrado del molde provoca el menor coeficiente de variación

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo económico brindado para la realización del presente trabajo a través del proyecto CB-007/80158.

Referencias

1. G. Morales, R. Díaz de León, P. Acuña, R. Flores Flores and A. Montalvo Robles, *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 2, 1333 (2006)
2. R. Díaz de León and G. Morales, *Polym. Eng. Sci.*, **47** (11), 1827-1838 (2007)
3. M. A. Fraga Tovar, Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas (2006)
4. G. R. Grisley, 1995, *Polymer Process Engineering*, Chapter 12, pp 458

MODIFICACIÓN MORFOLÓGICA EN LA SÍNTESIS POR LOTES EN HIPS MEDIANTE LA INCORPORACIÓN DE POLIÓXIDO DE FENILENO

R. Díaz de León, G. Cadenas Pliego, P. Acuña, J. Díaz Elizondo, A. Espinosa Méndez

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna # 140, Saltillo, México
rdeleon@ciqa.mx; gpliego@ciqa.mx; pacuna@ciqa.mx

Resumen – Se sintetizaron diferentes poliestirenos de alto impacto empleando polibutadieno (PB) alto *cis*, en ausencia y presencia de polióxido de fenileno (PPO). La concentración empleada de PB fue de 8 % P/P, mientras que la concentración del PPO varió entre 5 -10 % P/P. Se empleó la técnica de polimerización masa₁-masa₂, empleándose 0.1 % P/P de perbenzoato de terbutilo como iniciador. La primera etapa se condujo a 60 rpm a una temperatura de 110 °C. Mientras que la segunda etapa estática, se condujo a 150 °C. La presencia de PPO promueve un retardo considerable en la velocidad de polimerización debido a la fuerte interacción con los radicales presentes en el sistema de reacción. Asimismo, provoca el crecimiento de la estructura morfológica de la fase dispersa, obteniéndose partículas en el orden de 6 µm altamente ocluidas. A pesar del mayor tamaño de partícula presentado por el HIPS con PPO, su resistencia al impacto fue menor en comparación con el HIPS blanco sin PPO. En términos dinámico-mecánicos, el módulo de almacenamiento del HIPS con PPO al 10 % P/P fue el menor obtenido.

Introducción

Es ampliamente conocido que el desempeño final del poliestireno de alto impacto (HIPS) se encuentra ampliamente vinculado con las características de la fase dispersa, destacando entre ellas i) tamaño de la estructura morfológica, ii) fracción volumen y sobre todo la más importante, iii) tipo de morfología. En el HIPS se pueden encontrar distintos tipos de morfologías, sin embargo, las más comunes son salame y capsula [1]. En el primer caso la morfología exhibe tamaños en el orden de 1-5 µm, y aloja grandes cantidades de poliestireno ocluido, lo cual permite que la fracción volumen de la fase elastomérica pueda ser incrementada considerablemente. La morfología salame es la responsable de que el HIPS pueda alcanzar altos valores de resistencia al impacto. Por su parte, las partículas tipo capsula se encuentran en tamaños entre 0.25-0.8 µm y el reforzamiento que ofrecen es limitado aunque, su mejor contribución es en las propiedades de apariencia como brillo [2]. La obtención de una u otra morfología, depende principalmente de ciertas variables de reacción como: tipo de sistema de iniciación, tipo de hule y/o empleo de agentes de transferencia de cadena. Si bien los tres factores, tienen la capacidad de modificar la morfología final en el HIPS, existen otros factores que también tienen la capacidad de modificar la morfología, sin embargo no han sido reportados o bien estudiados. En este sentido, en este trabajo, se llevó a cabo la modificación morfológica en poliestireno de alto impacto a través de la incorporación de polióxido de fenileno (PPO)

Sección Experimental

Síntesis de HIPS

Se realizaron distintas reacciones utilizando el proceso de polimerización masa-suspensión y masa-masa. En la Tabla 1 se muestran las recetas de síntesis empleadas, en las cuales se denota la elaboración de un blanco y 3 en presencia de PPO. En la síntesis del HIPS blanco, se disolvió inicialmente el PB (alto *cis*) y después se llevó a cabo la reacción en presencia de un iniciador radicalico a 60 rpm. Una vez finalizada la etapa masa, se adicionaron 0.05

% P/P de perbenzoato de terbutilo (PPO) y se continuó la polimerización en suspensión. Solamente en la síntesis del HIPS-BCO se utilizó la polimerización en suspensión. En el caso de la síntesis con PPO, éste se disolvió inicialmente con el PB y después se siguió el mismo procedimiento que con el HIPS-BCO. Sin embargo, la reacción se continuo en una segunda etapa estática a 150 °C por 20 h en presencia de 0.05 % de PBTB.

Obtención de mezclas HIPS-PPO mediante mezclado mecánico

Una vez obtenido el HIPS blanco, se realizaron dos mezclas con PPO al 5 y 10 % P/P utilizando un extrusor doble husillo a 60 rpm, manteniendo el siguiente perfil de calentamiento: 165/205/215 °C. Los materiales obtenidos se clasificaron como HIPS-PPO-M1 y HIPS-PPO-M2 con 5 y 10 % P/P de PPO respectivamente.

Evaluación

Todos los materiales fueron sometidos a moldeo por compresión en unas prensas PHI a 220 °C, de donde se obtuvieron especimenes para evaluación de resistencia al impacto de acuerdo a la norma ASTM-D256 y análisis dinámico mecánico en la región de 30-120 °C. Se evaluó también el índice de fluidez a 200 °C. A los materiales HIPS-BCO, HIPS-PPO-S1, HIPS-PPO-S2, HIPS-PPO-S3, se les determinó la morfología mediante microscopía electrónica por transmisión (TEM)

Tabla 1. Recetas para la obtención de HIPS

Material	[PB] ₀ (% P/P)	[I] ₀ (% P/P)	[PPO] ₀ (% P/P)	t reacción en etapa masa 1	Iniciador en etapa masa 1	Temperatura (°C)
HIPS-BCO	9.2	0.1	0		BPO	90
HIPS-PPO-S1	9.2	0.1	10		PBTB	115
HIPS-PPO-S2	9.2	0.1	5		PBTB	115
HIPS-PPO-S3	9.2	0.1	10		PBTB	115

[]: Concentración inicial; [SI]: PB: polibutadieno alto *cis*; I: iniciador; PPO: polióxido de fenileno (Tg = 200 °C); t: tiempo

Resultados y Discusión

En la Fig. 1 se muestran las distintas morfologías exhibidas por los materiales obtenidos mediante la incorporación “*in situ*”. Se aprecia que sin la presencia de PPO, existe una población bimodal de partículas tipo capsula y salame. Al Adicionar el PPO y llevar a cabo la reacción con BPO y 90 °C, para un tiempo de polimerización de 10 h, la morfología obtenida es demasiado alargada con oclusiones. Al adicionar 5 % de PPO con PBTB y 115 °C, se obtiene una morfología no muy bien definida aunque las oclusiones tienden a desaparecer. Finalmente, con 10 % de PPO y utilizando también el PBTB y 115 °C, se logra obtener una morfología del tipo salame altamente ocluida con un tamaño cercano a las 4 µm. Se sugiere que la presencia del PPO interactúa fuertemente con los radicales generados con el iniciador, de manera que la reacción de injerto se ve afectada, por ello la morfología tiende a incrementar considerablemente.

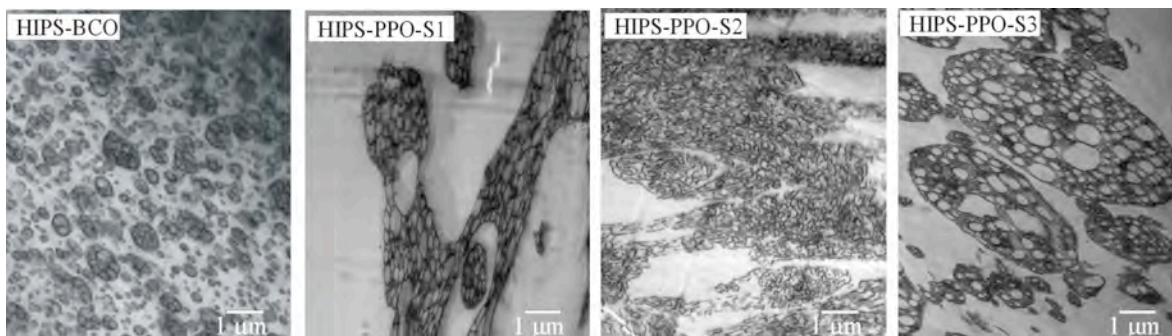


Figura 1. Morfologías exhibidas por los diferentes materiales obtenidos sin y con PPO.

Por otro lado en la Fig. 2 se muestra el comportamiento dinámico mecánico en función de la temperatura para los diferentes materiales obtenidos, tanto por reacción de polimerización como por mezclado mecánico. Se observa que en ningún caso la incorporación de PPO provoca un incremento en el módulo de almacenamiento en comparación con el HiPS-Blanco, sin embargo es notoria la disminución que se obtiene en el E' al llevar a cabo la reacción a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ en presencia con el indicador BPO. Ahora bien, se puede notar que al incorporar el PPO “*in situ*” de 5-10 % P/P a $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ pero utilizando como iniciador el PBTB el E' disminuye considerablemente hasta 1385 MPa lo cual se atribuye a la presencia de partículas de gran tamaño que ocupan una gran fracción volumen en el material. De manera semejante también la T_g (considerando el pico máximo de E'') disminuye con la adición del PPO a pesar de que el PPO utilizado presenta una T_g de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este comportamiento se atribuye a que durante la reacción de polimerización del estireno en presencia del PB y PPO, ocurren principalmente las reacciones de homopolimerización de estireno, reacción de injerto de estireno sobre el PB pero también tiene lugar la degradación del PPO ya que se sugiere es atacado por el iniciador. De esta manera se genera una considerable población de especies de PPO de bajo peso molecular, las cuales actúan como lubricantes y disminuyen por ende la T_g . En el caso de los materiales obtenidos por mezclado mecánico, la adición del PPO si bien no incrementa el módulo de almacenamiento, sí aumenta la T_g debido a que el PPO presenta una mayor T_g que el PS y es altamente compatible con dicho polímero.

En la Tabla 2 se reporta un compendio de diferentes propiedades tanto térmicas como reológicas. Se observa que en cuanto a la resistencia al impacto, todos los materiales presentan valores cercanos a $2\text{ ft}\cdot\text{lb}_f/\text{in}$. Sin embargo, el material HIPS-PPO-S3 a pesar de contar con el mayor tamaño de partícula presenta el menor valor de resistencia al impacto lo cual puede atribuirse a un excesivo tamaño el cual no puede reforzar eficientemente al HIPS. Se observa también que al incrementar el PPO el MFI tiende a disminuir tanto para los materiales obtenidos por reacción, como para los obtenidos por mezclado mecánico. Si bien ya fue expuesto que el PPO puede sufrir degradación por el ataque del iniciador, es importante mencionar que el M_n del PPO utilizado es de 15000 g/mol , de manera que aun sin degradación también puede actuar como lubricante y promover un mayor flujo, por ello el MFI aumenta con más PPO, aun cuando es obtenido por mezclado mecánico.

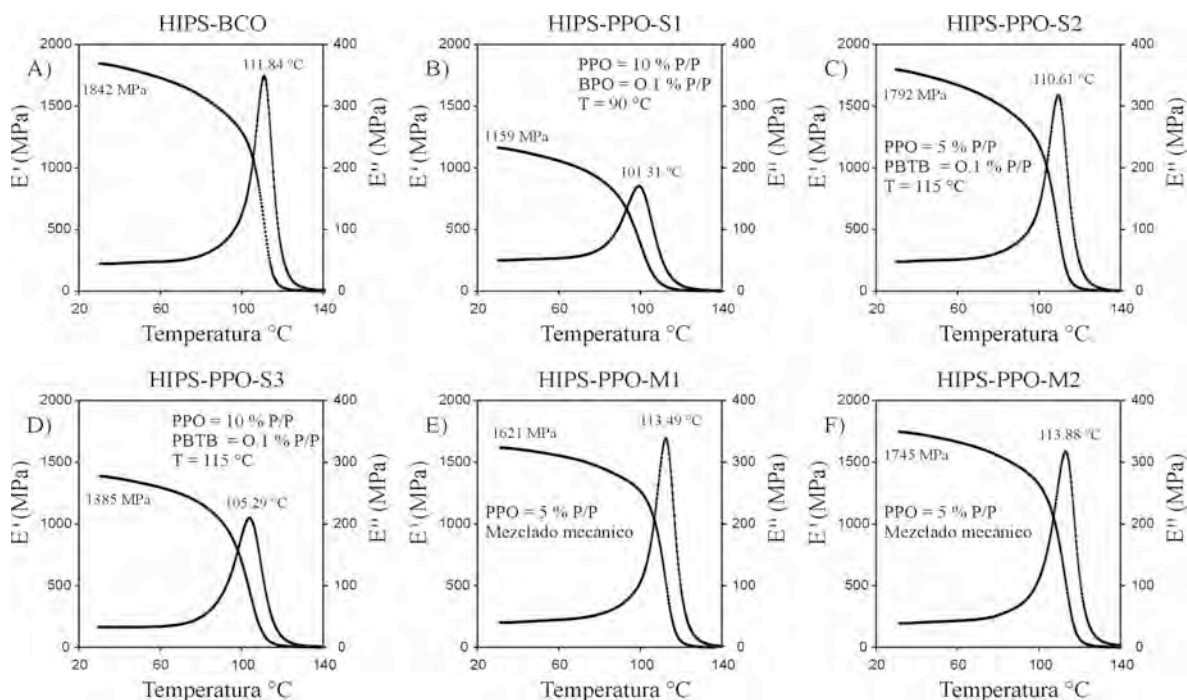


Figura 2. Comportamiento dinámico mecánico en función de la temperatura para los diferentes materiales obtenidos.

Tabla 1. Recetas para la obtención de HIPS

Material	R.I (ft-lbf/in)	E' a 30 °C (MPa)	Tg (°C) Fase rígida	MFI a 200°C (g/10 min)
HIPS-BCO	1.92	1842	111.84	-
HIPS-PPO-S1	1.93	1159	101.31	-
HIPS-PPO-S2	2.01	1792	110.61	0.29
HIPS-PPO-S3	1.54	1385	105.29	0.65
HIPS-PPO-M1	2.11	1621	113.49	0.31
HIPS-PPO-M2	1.86	1745	113.88	0.57

R.I.: Resistencia al impacto; E': módulo de almacenamiento; E'': módulo de pérdida; Tg: temperatura de transición vítrea, tomando en cuenta el pico máximo del E'': MFI: índice de fluidez

Conclusiones

Mediante la incorporación “*in situ*” de PPO durante la síntesis de HIPS utilizando polibutadieno alto *cis*, es posible modificar la morfología significativamente y bajo condiciones de síntesis de PPO = 10 % P/P, PBTB = 0.1 % P/P y T = 115 °C, se pueden obtener morfologías tipo salame cercanas a las 4 µm.

Referencias

1. Katime I., Quintana J. R. and Price C., Materials Letters, **22**, 297 (1995).
2. Echte A., “Rubber-Toughened Plastics”, (Ed. Keith C. AICHE) Washington DC, 15 (1889).

INCORPORACIÓN “*IN SITU*” DE NANOPARTÍCULAS DE OXIDO DE ZINC EN POLI(ACRILONITRILO-BUTADIENO-ESTIRENO): ESTUDIO DEL EFECTO DEL TRATAMIENTO SUPERFICIAL SOBRE CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES FINALES

R. Díaz de León¹, R. Betancourt¹, B. Puente¹, P. Acuña¹, M. Palacios¹ y L. Falcón²

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna # 140, Saltillo, México

²Instituto Tecnológico de Saltillo, Saltillo, México

rdeleon@ciqua.mx

Resumen – En este trabajo se llevo a cabo la síntesis de poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) (ABS) empleando 8 % P/P de polibutadieno (PB) alto cis y en presencia de nanopartículas de oxido de zinc (nano-ZnO). Se emplearon las nanopartículas de ZnO sin tratamiento y con tratamiento superficial con dos diferentes silanos del tipo amino y mercapto. El empleo de nano-ZnO con y sin tratamiento, provoca un cambio morfológico drástico transformado el convencional salame, en partículas elongadas altamente dispersas en la matriz de poli(estireno-acrilonitrilo) (PSAN). Asimismo, las nano-ZnO disminuyen la velocidad de polimerización debido a la captura de radicales en el medio de reacción, lo anterior provoca incrementos en el peso molecular del PSAN producido. Las nano-ZnO, provocan un corrimiento en la inversión de fases y amplían el periodo de ocurrencia de dicho evento. En términos mecánicos, el ABS sin ZnO presentó el menor valor con 4 ft-lb_f/in, mientras que el ABS con nano-ZnO conduce a un material con un alto valor de impacto de 6.64 ft-lb_f/in. Los ABS obtenidos en presencia de nano-ZnO modificadas con amino y mercapto silanos presentaron valores de resistencia al impacto en el orden de 5 ft-lb_f/in.

INTRODUCCION

El poliestireno (PS) es un polímero termoplástico que a pesar de su bajo costo, su excelente transparencia y su buena procesabilidad, presenta una baja resistencia al impacto, lo cual reduce significativamente su nicho de aplicaciones. Cuando este polímero es reforzado con un hule se obtiene el poliestireno de impacto (IPS) [1]. Una vez realizada la modificación, el material obtenido queda formado por una matriz rígida que aloja partículas de hule. Entre los materiales más importantes derivados del IPS se encuentra el poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) (ABS) y en este material la matriz esta formada por el copolímero de poli(estireno acrilonitrilo) (PSAN). El desempeño del ABS se establece a partir de la interacción de diferentes parámetros moleculares y morfológicos tanto de la fase continua de poli(estireno-acrilonitrilo) (PSAN), como de la fase dispersa elastomérica [2]. A pesar de las buenas cualidades que presenta el ABS como bajo costo, facilidad de procesamiento y sobre todo las excelentes propiedades de producto final, poco a poco va siendo desplazados por otros polímeros con mayor desempeño. En este sentido, una alternativa para incrementar el desempeño del ABS, y que permite evolucionar hacia desempeños superiores lo constituye el desarrollo de mezclas con nanoestructuras tanto inorgánicas como orgánicas. El empleo de nanoestructuras como reforzantes de distintas matrices, toma relevancia debido a su gran aporte en la mejora de distintas propiedades. Por mencionar algunos casos, las nanopartículas de plata tienen la capacidad de conferir un carácter bactericida, Los nanotubos de carbono incrementan en general el módulo de los sistemas donde se encuentran dispersos y las nanoarcillas potencian la resistencia térmica [3]. En el caso de nanoestructuras de oxido de zinc, proveen de una excelente resistencia a la flama [4]. Algunas de las aplicaciones más relevantes de las nanopartículas de ZnO ha sido en la formulación de hule, donde disminuye el tiempo de vulcanización. Ahora bien, La obtención de nanocompuestos de ABS, ha optado por llevarse a cabo mediante el mezclado

mecánico de los componentes, mientras que la preparación “*in situ*” se encuentra hasta el momento inexplorada. En este trabajo se llevo a cabo la síntesis y caracterización de ABS en presencia de nanopartículas de oxido de zinc (ZnO) y se estudio el efecto sobre la morfología y las propiedades finales

METODOLOGÍA

Síntesis y caracterización de nanopartículas de ZnO

Se preparo una solución de acetato de zinc al 0.1 M en etanol y se dejó en agitación a 80 °C durante 3 h. Después se agregó una solución de hidróxido de sodio 0.1 M y el sistema se dejo reaccionar por un determinado tiempo. El producto obtenido fue lavado, centrifugado y puesto a secar a vacío durante 4 h a 80 °C. En cuanto a la caracterización mediante rayos-x y a partir del espectro de infrarrojo del ZnO, se determinó una estructura cristalina tipo wurtzita, indicando ello un buen control de síntesis. La modificación con los respectivos amino y mercapto silanos se realizó de acuerdo a un trabajo reportado previamente [5].

Síntesis y caracterización de ABS y nacompuestos de ABS basados en ZnO

La Tabla 1 muestra las recetas empleadas. La técnica de polimerización utilizada fue masa-suspensión. Cuando sintetizó el ABS en presencia de nano-ZnO, las nanopartículas se dispersaron inicialmente en 50 mL de una solución S/AN/PB utilizando ultrasonido y después se adicionaron al reactor. Durante la etapa masa se tomaron muestras a diferentes tiempos para evaluar la conversión y viscosidad Brookfield en solución al 10 % P/P en tolueno a 25 °C. El producto final fue inyectado para evaluar resistencia al impacto de acuerdo a la norma ASTM D-256. Los materiales también fueron caracterizados por TEM para observar la morfología desarrollada en cada ABS.

Tabla 1. Recetas empleadas en la síntesis de los diferentes ABS.

Material	[PB] ₀	S/AN	[S/AN] ₀	[I] ₀	[AM] ₀	[ATC] ₀	[ZnO] ₀
ABS-1	8	22.6/77.4	92	0.5	5	1	0
ABS-2	8	22.6/77.4	92	0.5	5	1	0.5
^a ABS-3	8	22.6/77.4	92	0.5	5	1	0.5
^b ABS-4	8	22.6/77.4	92	0.5	5	1	0.5

[]₀: % P/P concentración inicial; PB: polibutadieno; S/AN: relación de estireno/acrilonitrilo; I: iniciador peróxido de benzoilo; AM: aceite mineral; ATC: agente de transferencia de cadena ter-dodecil mercaptano; ZnO: oxido de zinc; En a y b los ABS's se sintetizaron empleando nanopartículas modificadas con un aminosilano y un mercaptosilano

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestra el comportamiento de la conversión y la viscosidad en función del tiempo de polimerización para los diferentes ABS's sintetizados. Se observa que en el ABS-1 (sin nano-ZnO) se alcanza la mayor producción de PSAN en un menor tiempo de reacción. La inversión de fases atraviesa por un máximo y un mínimo en un intervalo de conversión de 14-17 %. La morfología desarrollada en este caso corresponde a una morfología elastomérica con oclusiones múltiples de PSAN. Cuando se agregan las nano-ZnO (nano-ZnO sin modificar), el sistema sufre una disminución conversión y la inversión de fases se corre a menores conversiones y se manifiesta en un intervalo de conversión entre 7-14 %. Por su parte, la viscosidad tiende a incrementar ligeramente. Al incorporar las nano-ZnO modificadas con el aminosilano (ABS-3), el sistema se comporta de manera semejante al ABS-2 aunque en este caso la producción de PSAN es aún más lente. Este hecho inevitablemente también modifica el periodo de inversión de fases en un intervalo de

7-13 %. Finalmente, al incorporar las nano-ZnO modificadas con aminosilano el sistema alcanza la mayor viscosidad generada, sin embargo el periodo de inversión de fases se reduce entre un 4-6 % de conversión. Las variaciones encontradas en la producción de PSAN se pueden atribuir principalmente a la interacción de los radicales primarios generados por el BPO con las nano-ZnO, lo cual disminuye la concentración total de radicales en el medio de reacción. El corrimiento hacia bajas conversiones con las nano-ZnO, se debe a la generación de un sistema más inestable (considerando que en la medida que existe una interacción entre las nano-ZnO con el iniciador, existe una desactivación de radicales que potencialmente pueden llevar a cabo la reacción de injerto) aunado con un aumento en la viscosidad del sistema.

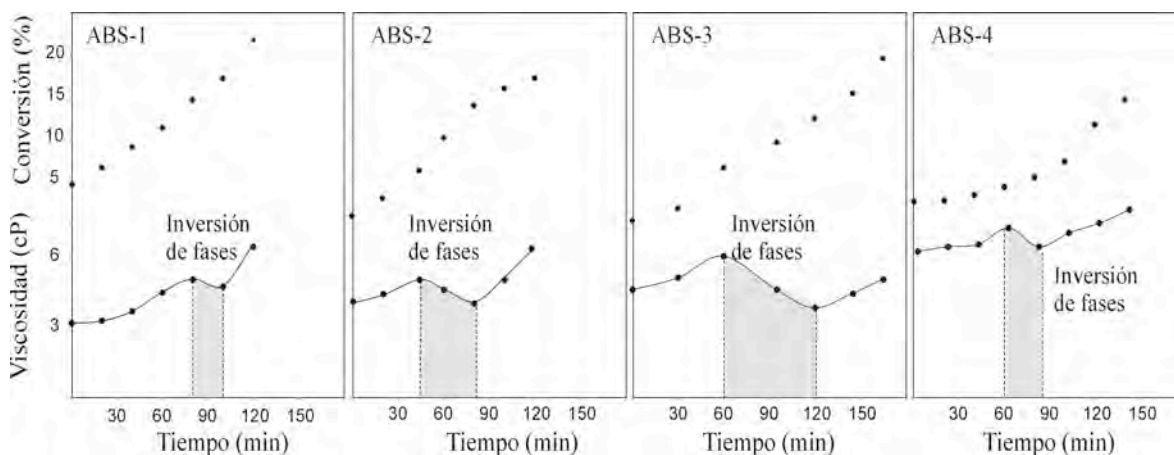


Figura 1. Evolución de la conversión y viscosidad en función del tiempo de polimerización en los diferentes ABS's sintetizados.

La morfología de los ABS's con nano-ZnO modificadas y no modificadas no presenta un desarrollo convencional (como en el ABS-1 donde se obtiene el típico salame), se observa (Fig. 2) una fase elastomérica drásticamente modificada en forma de varillas extendidas altamente distribuidas en la matriz de PSAN. Sin embargo en el ABS-4 aparecen algunas partículas no del todo definidas. Cabe hacer mención que en el caso de no llevarse a cabo la modificación en las nano-ZnO, las nanopartículas tienden a formar aglomerados. La perturbación observada en la impactante modificación morfológica con las nano-ZnO, se asocia tanto a la disminución en la producción de injertos como en el aumento en el tamaño de partícula, aunque sin lugar a dudas están presentes otros fenómenos, los cuales desconocemos aún. En cuanto al comportamiento dinámico mecánico, se observa (Fig. 2) que cuando existe la morfología tipo salame el área bajo la curva en el pico del E'' es mayor, sin embargo al adicionar las nano-ZnO dicha área disminuye como consecuencia de una menor participación de moléculas en el proceso de relajación. Desde el inicio existe la misma cantidad de PB = 8 % P/P, el cual debería presentar la misma magnitud en el pico del E'' donde tiene lugar la Tg de la fase elastomérica, sin embargo en la medida que la fase elastomérica contenga más cadenas unidas, tanto químicamente por la reacción de injerto como físicamente por las oclusiones de PSAN, el área tenderá a aumentar. Por ello el ABS-4 tiende a semejarse con el ABS-1.

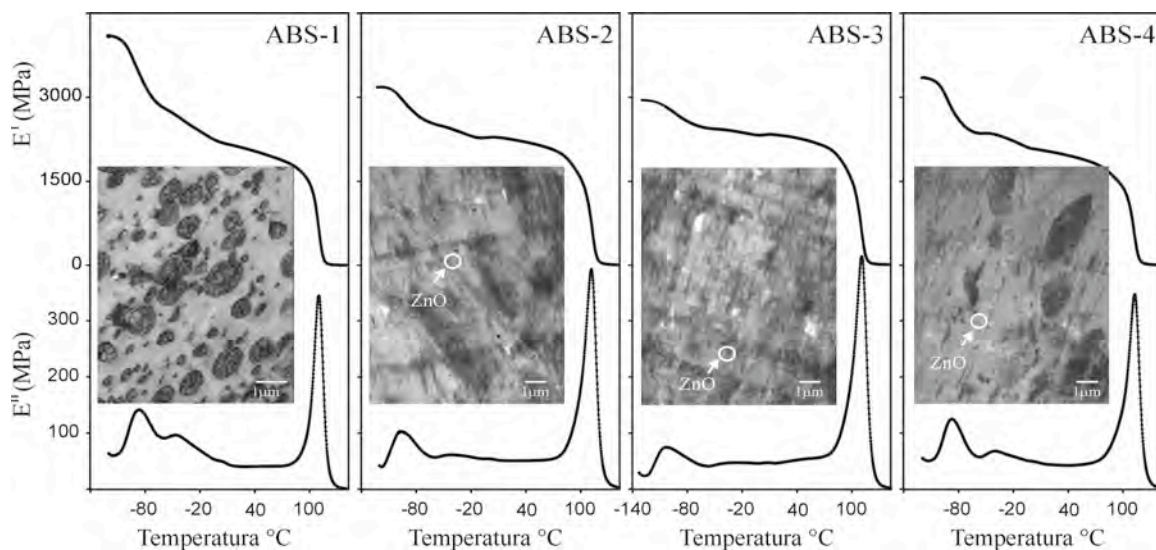


Figura 2. Comportamiento dinámico-mecánico en función de la temperatura y morfología final de los diferentes ABS's sintetizados.

En términos de resistencia al impacto, la morfología extendida presentada por los ABS's con nano-ZnO, es más eficiente para llevar a cabo el reforzamiento de PSAN incrementando el valor de resistencia al impacto casi hasta en un 60 %. (valores de resistencia al impacto en ft-lb_i/in: ABS-1 = 4; ABS-2 = 6.64; ABS-3 = 5.15; ABS-4 = 4.95.

Conclusiones

La incorporación de nano-ZnO durante la síntesis de ABS modifican la morfología final transformando la convencional morfología salame altamente ocluida con PSAN en morfologías extendidas altamente dispersas en la matriz de PSAN. El área bajo la curva del E' en la Tg del hule disminuye con la adición de las nano-ZnO. En términos mecánicos, las morfologías obtenidas con las nano-ZnO promueven el mayor reforzamiento, obteniéndose incluso mejoras hasta de un 60 % en la resistencia al impacto.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo económico brindado para la realización del presente trabajo a través de los proyectos CB-007/80159 y CB-007/80158. Asimismo, agradecen a Fabián Chávez Espinosa por su apoyo técnico

Referencias

1. Haaf F., Breuer H., Achte A., Schmitt B.J. and Stabenow J., *Journal of Scientific and Industrial Research*, **40**, 659-679 (1981).
2. Maul J., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 6th Ed.; Wiley – VCH, 2002
3. Chul Kim B. and Jae Lee S., *Korea-Australia Rheology Journal*, **20**, 227-233 (2008)
4. Ramón Tena Zaera, "El óxido de zinc: crecimiento cristalino" mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades físicas", Ph. D. Dissertation (2004).
5. Luna Comparán Nidia "Síntesis y Caracterización de nanopartículas de ZnO en una matriz de poliestireno mediante la técnica de polimerización en emulsión". Tesis Licenciatura (2009).

EFFECTO DE DIVERSOS PARÁMETROS Y TIPO DE SÍNTESIS EN EMULSION, SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE MATERIALES POLIMERICOS DE ACRILATO DE BUTILO/ESTIRENO

Francisco A. Núñez-Pérez, Francisco J. Aranda-García, Luis J. González-Ortiz, C.F. Jasso-Gastinel*

*Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Blvd. Marcelino García Barragán 1451, CP. 44430, Guadalajara, Jalisco, México. -*carlos.jasso@cucei.udg.mx-*

En este trabajo, se sintetizaron mediante procesos semicontinuos en emulsión, copolímeros donde la composición química varió de un extremo a otro de manera gradual (copolímeros de composición variable (VCC)). Se analizó el efecto que tiene la modificación de ciertos parámetros de síntesis, tales como el diámetro de la partícula siembra, relación monómero1/monómero2 y tiempo de alimentación, en el comportamiento mecánico (estático y dinámico) de los materiales obtenidos. Como referencia, fueron preparados materiales tradicionales tipo núcleo-coraza de composiciones equivalentes. Además de las mediciones de comportamiento en tracción y en un analizador mecanodinámico (DMA), se realizó una caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados mediante cromatografía de permeación en gel y resonancia magnética nuclear. De acuerdo a los resultados obtenidos, el comportamiento de los materiales VCC presenta, en general, una superioridad mecánica sobre los materiales tipo núcleo coraza, pudiendo observarse aquellos materiales, como consecuencia de la formación de cadenas ricas en cada componente, un efecto sinérgico en algunas de las composiciones. Se encontró también que, el tiempo de alimentación tiene mayor efecto en las propiedades de los materiales equivalentes, que el tamaño de la partícula siembra.

Introducción

Es bastante conocida la variedad de polímeros comerciales que son sintetizados mediante procesos en emulsión; en general, ello es consecuencia de que los procesos en emulsión suelen presentar altas velocidades de polimerización y producir cadenas poliméricas de alto peso molecular ¹, sin tener problemas relacionados con la transferencia de calor, aún en reactores a gran escala. Además, la polimerización en emulsión produce partículas de orden micro o, nanométrico, con las ventajas que ello pudiera implicar (v.g. altas relaciones de área superficial/masa de polímero). Las partículas antes mencionadas pueden ser monofásicas (constituidas por un homopolímero, o por cadenas copoliméricas miscibles entre sí), bifásicas (constituidas por dos tipos de macromoléculas inmiscibles) o, multifásicas (constituidas por varios tipos de macromoléculas incompatibles entre sí). Una forma de evitar los inconvenientes relacionados con el proceso de nucleación en la formación de la partícula, es mediante el uso de las llamadas polimerizaciones en emulsión sembradas (SEPs) ^{2,3}. En el campo de las SEPs, son muy utilizados los procesos de dos etapas ⁴, donde se polimeriza un segundo monómero difundido en un látex polimérico siembra (polímero 1), elaborado en una primer etapa; a pesar de que es poco común que en estos procesos de dos etapas se produzcan realmente partículas núcleo-coraza, aún en la actualidad, tales procesos suelen ser denominados de tipo núcleo-coraza. Las propiedades de los materiales bifásicos obtenidos en emulsión, dependen tanto de la estructura molecular, como de la morfología de la partícula. Algunos de los parámetros que controlan el desarrollo de dicha morfología son: (a) la proporción monómero/semilla, (b) el tipo y la cantidad de emulsificante y, (c) el modo de alimentación de los componentes de la emulsión ^{5,6}.

La copolimerización en emulsión sembrada semicontinua, ha sido usualmente enfocada para producir copolímeros de composición constante ⁷. No obstante, con base en el comportamiento favorable mostrado por los sistemas de composición variable

sintetizados a través de las polimerizaciones secuenciales en masa², se espera que un efecto sinérgico será obtenido al sintetizar un material copolimérico por medio de procesos en emulsión semicontinuos, siempre y cuando las partículas contengan cadenas de copolímero dentro de un amplio rango de composiciones, incluyendo cadenas ricas en cada uno de los comonómeros; una manera de favorecer la producción de este tipo de sistemas copoliméricos, es modificando la proporción monómero 1/monómero2 a lo largo de la reacción. Con tales antecedentes, en este trabajo, una mezcla de estireno (S) y acrilato de butilo (AB) se adiciona a un látex siembra de poliestireno, utilizando un proceso en emulsión semicontinuo, donde se varía la composición del alimento a lo largo de la reacción⁸. El diámetro promedio de las partículas siembra, el tiempo total de alimentación y, la proporción global monómero 1/monómero 2 fueron variados sistemáticamente, para producir copolímeros de composición variable (VCC). El desempeño mecánico de los VCCs es comparado con el mostrado por materiales sintetizados en procesos de dos etapas (TS) de composición global equivalente.

Sección Experimental

Materiales. Fue utilizado acrilato de butilo (99+%) de la marca Aldrich, así como estireno ($\geq 99\%$) de Sigma-Aldrich. Además, fueron requeridos persulfato de potasio (KPS; $\geq 99\%$) y dodecil sulfato de sodio (SDS; 99%) de Fluka, así como monolaureato de polioxietilén sorbitan (Tween20) de Sigma-Aldrich.

Síntesis de los látex siembra. Fueron sintetizados dos látex siembra de PS (PSS-A - $d_p \sim 50$ nm- y PSS-B $d_p \sim 300$ nm), utilizando como surfactantes, respectivamente, dodecilsulfato de sodio (SDS) o, monolaureato de polioxietilén sorbitan (Tween 20; 2% con respecto al monómero -crm-); persulfato de potasio (KPS; 2% crm) y NaHCO_3 (2% crm) fueron también adicionados. La reacción fue llevada a cabo en un reactor de 4 L termostatzado a 70°C y agitado 500 rpm; previo al inicio de reacción, un flujo de N_2 fue alimentado al reactor durante 1 h y la reacción fue mantenida activa durante más de 12 h.

Síntesis de los VCC. Para cada uno de los látex siembra, fueron preparados 8 VCCs, manteniendo alguna de las relaciones máscas S/AB siguientes: 30/70, 50/50, 70/30 y, 85/15; para cada relación S/AB fueron preparados 2 látex equivalentes, considerando dos diferentes tiempos de alimentación total (2 u, 8 h). Previo al inicio de cada reacción, un flujo de N_2 fue alimentado al reactor durante 1 h y, durante más de 12 h, el sistema de reacción fue termostatzado a 70°C y agitado a 400 rpm. Para cada reacción, fue adicionada una carga inicial de componentes; 1300 g de agua destilada y 250 g del látex siembra correspondiente (20% en sólidos). Después de ello, fueron llevadas a cabo 10 etapas secuenciales de adición de componentes; el tiempo transcurrido en cada etapa fue idéntico. Al comenzar cada etapa de adición, una solución acuosa de KPS, SDS y NaHCO_3 fue adicionada al reactor; la cantidad utilizada de cada sal equivalía al 2% de la masa total de comonómeros a ser adicionada en la etapa. En cada etapa, los comonómeros fueron bombeados al reactor a un flujo constante; el flujo de alimentación fue variado únicamente al inicio de cada etapa. La masa de cada comonómero a ser adicionada en cada etapa fue variada linealmente con el número de etapa; el S siguió un perfil decreciente y el AB uno creciente. Al final de cada reacción, el contenido en sólidos fue del 20%.

Síntesis de los materiales TS. Como materiales de referencia para la evaluación de desempeño mecánico, se sintetizaron, complementariamente, los sistemas TS de composición global equivalente a los VCC correspondientes. Para ello, fue llevado a cabo un proceso en emulsión en dos etapas, donde, la primera etapa correspondió a la síntesis de

las siembras antes descrita, y en la segunda fue adicionada, en una carga, la cantidad de cada uno de los comonomeros requerida para mantener la relación global S/BA de interés; en la última etapa fueron utilizadas cantidades equivalentes de surfactante (SDS), iniciador (KPS) y NaHCO_3 , a aquellas utilizadas en las síntesis de los VCC equivalentes. Los látex TS fueron sintetizados en el sistema de reacción antes descrito, en el cual fueron mantenidas las condiciones descritas en el apartado anterior; el contenido en sólidos al final de la reacción fue también de 20%.

Caracterización. Los materiales poliméricos se caracterizaron química (^1H -RMN; Varian Gemini 2000) y mecánicamente (estática –prueba de tracción; Máquina Universal de Pruebas Mecánicas United SFM10- y dinámicamente –analizador dinamomecánico; TA Q800-). Adicionalmente, se midieron los pesos moleculares promedio mediante cromatografía de permeación en gel (Perkin Elmer Serie 410 equipado con un detector de índice de refracción -LC-30 RI- y uno de dispersor de luz -Wyatt Tech. Dawn-).

Resultados y Discusión

Los diferentes materiales bicomponente sintetizados, fueron codificados anotando, en primer término, el tipo de material (VCC o TS), seguido, en el caso de los materiales VCC, por el número de horas de alimentación (2 u 8). La parte final del código inicia indicando la siembra utilizada (A o B), seguido del porcentaje de estireno global alimentado (85, 70, 50 o, 30). En primera instancia, se presentarán los resultados correspondientes a las caracterizaciones química y de peso molecular. Así, en la Figura 1 son presentados los resultados relativos a la composición obtenida mediante los análisis de ^1H -RMN realizados en muestras de los materiales VCC, extraídas a lo largo de la reacción. En dicha figura puede ser apreciada una disminución gradual en el contenido global de unidades estireno al avanzar la conversión, iniciando, evidentemente, con 100% de unidades estireno (polímero de la siembra) y, terminando, dentro del error experimental, con la composición predeterminada correspondiente (porcentaje global de estireno alimentado). Tales resultados muestran como, en efecto, fue logrado un cambio gradual en la composición de los copolímeros generados a lo largo de la reacción, formando cadenas cada vez más ricas en acrilato de butilo al avanzar la conversión. En lo que respecta a la caracterización cromatográfica, la totalidad de los materiales tuvo valores de $M_n > 10^5$ g/mol, lo que permite afirmar, con seguridad ⁹, que las propiedades mecánicas de los materiales sintetizados en este trabajo no son dependientes, al menos en forma apreciable, del peso molecular que caracteriza a cada material. En la Figura 2 se muestra el efecto que el tamaño de partícula (siembra A o B; Figura 2a) y el tiempo de alimentación (2 u 8 h; Figura 2b), tienen en el comportamiento a la tracción de los materiales VCC. Ahí se puede notar que, la variación de las propiedades mecánicas depende más del tiempo total de alimentación, que del tamaño de las partículas siembra. En dicha figura se puede también observar que, a mayor concentración de estireno, los polímeros resultantes exhiben un módulo más alto y una elongación menor. Sin embargo, los materiales VCC con composiciones 70/30, muestran un valor de tenacidad comparativamente alto. En la Figura 3 se puede observar que, los materiales VCC presentan módulos de almacenamiento mayores que los mostrados por los materiales TS equivalentes, desde baja temperatura hasta más allá de los 60°C. Posteriormente, ya que la caída del módulo de los materiales VCC es gradual (debido a las cadenas de copolímero formadas), con excepción de la composición 30/70, el resto de los materiales equivalentes presentan un punto de cruce a temperatura elevada. La Figura 4 es una muestra más del efecto de la composición en los

materiales VCC, para los dos tamaños de partícula (Figura 4a) y los dos tiempos de alimentación (Figura 4b). Ahí se puede observar que, a mayor concentración de estireno, los polímeros resultantes exhiben un módulo G' más alto, que disminuye gradualmente al aumentar la temperatura, cayendo abruptamente a temperaturas que disminuyen a medida que se enriquece el sistema en BA; lo anterior ocurre, independientemente del tamaño de la siembra y del tiempo de alimentación utilizado. Puede notarse también que, comparando ambos látex siembra, la respuesta de los materiales con composiciones equivalentes es, en general, muy similar (Figura 4a). En lo que respecta al tiempo de alimentación, se tiene una ligera superioridad de los materiales sintetizados con un tiempo de alimentación de 2 h (Figura 4b). La Figura 5 corresponde a la variación del módulo de pérdida. Los materiales bicomponente suelen presentar diferente comportamiento de acuerdo al método de síntesis y la composición global. En los materiales TS, como es de esperarse, aparecen dos “picos” en la vecindad de la T_g correspondiente a cada uno de los homopolímeros (por arriba de la T_g del BA y por debajo de la T_g del S). Los materiales VCC presentan un comportamiento que depende de la composición global; se puede apreciar en éstos, un desplazamiento térmico más marcado en el módulo. Para los materiales VCC, en términos prácticos, se encontró únicamente una transición térmica (como consecuencia de la copolimerización), sin embargo, para los materiales TS equivalentes, se encontraron dos. La superioridad mostrada por los materiales VCC sobre los materiales TS equivalentes, puede atribuirse al efecto de sinergismo alcanzado por la presencia de copolímeros con cadenas ricas de cada uno de los componentes.

Conclusiones

Los materiales VCC presentan mejores propiedades mecánicas que sus equivalentes T-S. Entre los materiales VCC, la variación de las propiedades mecánicas depende más del tiempo total de alimentación que del tamaño las partículas siembra.

Agradecimientos . A la Universidad de Guadalajara y al Conacyt (proyecto 61320) por el soporte financiero y, al Conacyt por las becas de FANP (164252) y FJAG (206676).

Referencias

1. C.F. Jasso. En *Polymeric Materials Encyclopedia*, J. C. Salamone Ed.; CRC Press, Boca Raton, 1996, Vol. 4, 2849-2856.
2. C.F. Jasso; J.J. Martínez; E. Mendizábal; O. Laguna. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, 58, 2207.
3. C.F. Jasso; J. Valdéz; J.H. Pérez y O. Laguna. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, 80,1343.
4. Y.-C. Chen; V. Dimonie; M. S. El-Aasser. *Macromolecules*, 1991, 24, 3779.
5. J.-E. L. Jönsson; H. Hassander; L. H. Hansson; B. Törnell. *Macromolecules*, 1991, 24, 126.
6. L.J. González-Ortiz; J.M. Asua. *Macromolecules*, 1996, 29, 4520.
7. J.R. Vega, L.M. Gugliotta; G.R. Meira. *Polym React Eng Comun*, 2002, 10, 59.
8. C.F. Jasso; I. Reyes-González; L.C. López-Ureta; L.J. González-Ortiz; O. Manero-Brito. *Int. J. Polym. Anal. Charac.* 2006, 11, 383.
9. L.E. Nielsen; R.F. Landel. *Mechanical Properties of Polymer and Composites*. 2nd Ed.; Marcel Dekker Inc., New York, 1994, 44-49.

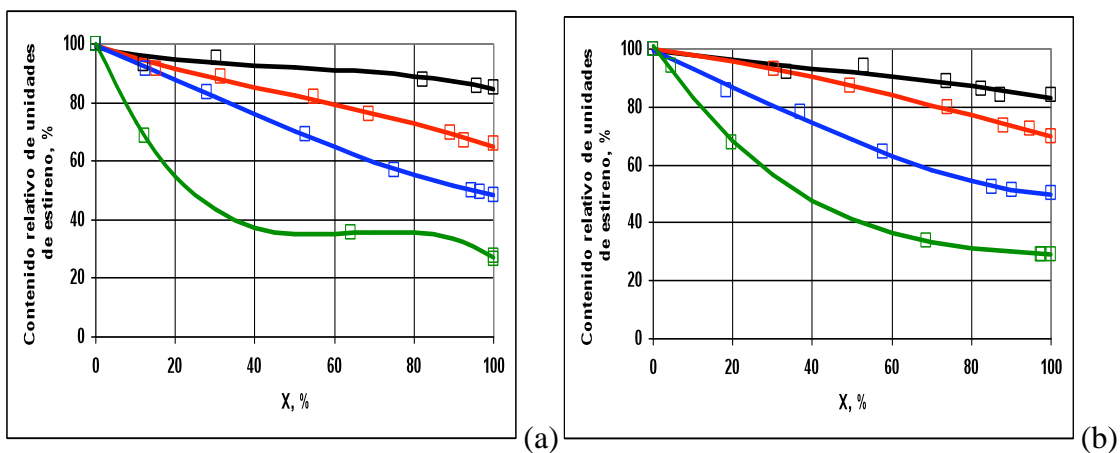


Figura 1. Contenido relativo de unidades de estireno como función de la conversión, correspondiente a los materiales sintetizados a partir de la siembra A (PSS-A), utilizando como tiempo de alimentación: (a) 2h u, (b) 8h. Relación mástica S/BA: □ 85/15, □ 70/30, □ 50/50, □ 30/70.

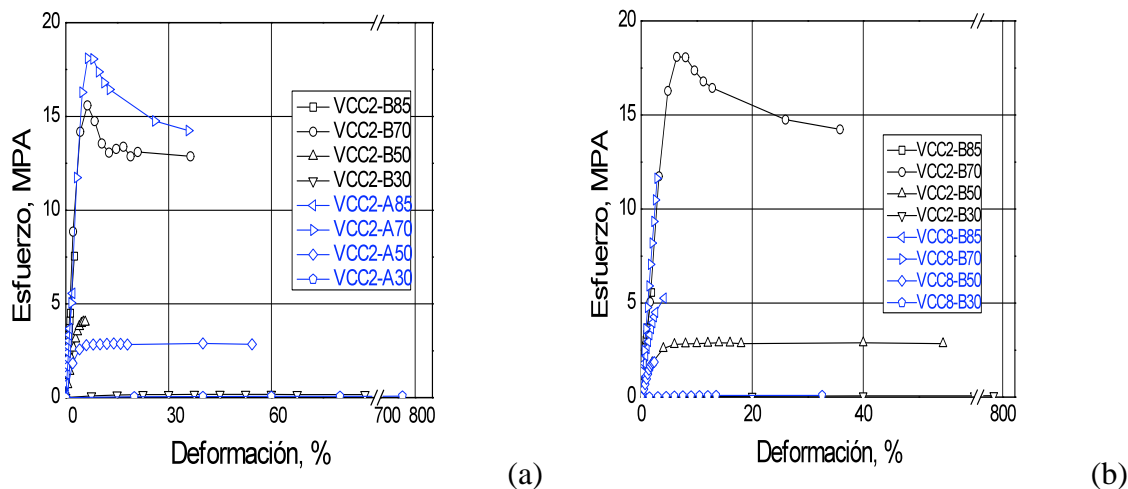
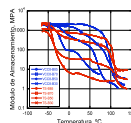
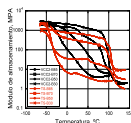


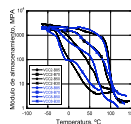
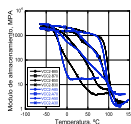
Figura 2. Curvas esfuerzo-deformación correspondientes a diversos materiales VCC. (a) Sintetizados con un tiempo de alimentación de 2 h y, (b) preparados a partir de la siembra B (PSS-B); para codificación ver texto.



(a)

(b)

Figura 3. Variación del módulo de almacenamiento con la temperatura para los materiales VCC preparados con la siembra B (PSS-B), utilizando los tiempos de alimentación siguientes: (a) 2h y, (b) 8h; comparación con los materiales TS equivalentes. Frecuencia 1Hz. Para codificación ver texto.



(a)

(b)

Figura 4. Variación del módulo de almacenamiento con la temperatura correspondiente a diversos materiales VCC. (a) Sintetizados con un tiempo de alimentación de 2 h y, (b) preparados a partir de la siembra B (PSS-B). Frecuencia 1Hz. Para codificación ver texto.

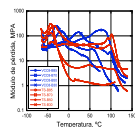


Figura 5. Variación del módulo de pérdida con la temperatura, correspondiente a los diferentes materiales VCC preparados con la siembra B (PSS-B) y utilizando un tiempo de alimentación de 2h; comparación con los materiales TS equivalentes. Frecuencia 1Hz. Para codificación ver texto.

ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS PROCESOS DE OBTENCIÓN POR LOTES Y CONTINUO EN LA SÍNTESIS DE HIPS

¹R. Díaz de León, I. ¹Cano, G. Morales, ¹P. Acuña, ¹F. Zendejo, ¹M. Palacios, ²M. Hernández

*Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna # 140, Saltillo, México
RESIRENE S.A de C.V*

rdeleon@ciqa.mx; pacuna@ciqa.mx; gmorales@ciqa.mx

Resumen – En el presente trabajo se llevo a cabo la síntesis de dos diferentes materiales resistentes al impacto en un proceso batch y posteriormente se sintetizaron las mismas formulaciones en un proceso continuo, en la planta piloto de una empresa nacional productora de HIPS. Los materiales obtenidos contienen un 9.2 % P/P de hule total y una pequeña cantidad de acrilonitrilo (AN), 6% P/P, variando el contenido de copolímero estireno butadieno (SB; 30/70 % P/P) en la formulación. Los materiales se evaluaron y compararon en aspectos de resistencia al impacto, resistencia a la tensión y morfología final. Se encontró que los materiales sintetizados en proceso por lotes presentan mejores propiedades finales y una morfología homogénea y definida. Lo anterior, debido a que durante la polimerización la formación de morfología se lleva a cabo en un proceso de inversión de fases más eficiente, que permite obtener partículas con una mayor interacción con la matriz de poliestireno, lo cual en turno provee de dicha mejoras, en comparación con las obtenidas por el proceso continuo.

Introducción

El reforzamiento de materiales poliméricos frágiles mediante la incorporación de un hule provoca en ellos una mejora en la tenacidad, volviéndolos así materiales resistentes al impacto. En el caso de reforzar poliestireno (PS) con un hule, generalmente polibutadieno (PB), se tiene como resultado un material heterogéneo que consta de una matriz rígida de PS con partículas de PB dispersas en dicha matriz, el cual se conoce como poliestireno de alto impacto (HIPS). Las propiedades que se obtienen en este material son relacionadas directamente con la morfología de la fase dispersa y características moleculares de la matriz, las cuales son determinadas durante el proceso de síntesis [1, 2]. En este proceso hay una diferente gama de parámetros influenciados sobre dichas características, entre ellos destacan el tipo y concentración de hule, iniciador, agente de transferencia de cadena, así como la adición de pequeñas cantidades de monómeros polares. Asimismo, el proceso de obtención del material, proceso batch o proceso continuo [3], pueden repercutir en las características finales de la fase dispersa y continua. En este trabajo se evaluó la influencia del proceso de obtención del material sobre la morfología y las propiedades mecánicas de los materiales finales.

Sección Experimental

Materiales

Para el proceso batch, el monómero de estireno fue provisto por Plastiformas de México S.A. de C.V., el monómero de acrilonitrilo e iniciador perbenzoato de ter-butilo (PBTB) fueron de Aldrich. El hule empleado fue un polibutadieno comercial denominado DIENE-40 medio cis. Se uso un iniciador radicalico LUPEROX 531M80 de Atofina. Cabe hacer mención que todos los reactivos se utilizaron tal como se recibieron.

En lo que respecta al proceso continuo, los monómeros, elastómeros así como el iniciador empleado, fueron provistos por Resirene S.A. de C.V.

Síntesis

En la Tabla 1 se presentan las recetas de síntesis empleadas para los procesos batch y continuo. Para la obtención de dichos materiales por proceso batch se utilizó la técnica de polimerización masa-suspensión. En la etapa masa se lleva a cabo una pre-polimerización a una temperatura de 110 °C y 60 rpm de agitación mecánica en presencia de los monómeros y el iniciador LUPEROX 531M80 (0.018 %P/P) por un lapso de 2 h. Después, en la etapa de suspensión, se incorpora al sistema de reacción 0.01 % P/P de PBTB seguido del medio de suspensión, se eleva la temperatura hasta 125 °C y la agitación a 700 rpm, manteniéndose estas condiciones por 1.5 h. Posteriormente se incrementa la temperatura hasta 150 °C, manteniéndose así por 2.5 horas. El producto obtenido (perlas) es lavado y secado para su posterior procesamiento. En lo que respecta al proceso continuo de polimerización en masa, se llevó a cabo en la planta piloto de la empresa Resirene S.A. de C.V. en una serie de tres reactores, seguido de dos pasos de devolatilización, obteniendo el producto final en forma de pellets. Las características del proceso son omitidas por razones de confidencialidad con la empresa.

Tabla 1. Recetas experimentales para la obtención de HIPS

Clave del material	Clave de síntesis	[PB] ₀ (%P/P)	[AN] ₀ (%P/P)	[PB] presente en el SB (%P/P)	Tipo de proceso
HIPS-A	[6-6-0]	6	6	0	Batch
HIPS-B	[3.6-6-2.4]	3.6	6	2.4	Batch
HIPS-C	[6-6-0]	6	6	0	Continuo
HIPS-D	[3.6-6-2.4]	3.6	6	2.4	Continuo

[₀]: Concentración inicial; PB: Polibutadieno; AN: Acrilonitrilo; SB: Copolimero estireno-butadieno.

Caracterización

El producto final obtenido por ambos procesos, fue igualmente moldeado por inyección para obtener probetas con dimensiones establecidas de acuerdo a las norma ASTM-D256 para evaluar la resistencia al impacto. De igual forma, el material moldeado fue cortado criogénicamente para observar la morfología obtenida con el equipo de microscopia electrónica de transmisión (TEM) modelo JSM-7401F de JEOL, obteniendo también el diámetro promedio de partícula (Dp) y la fracción volumen de la fase dispersa (Φ).

Resultados y Discusión

Efecto del proceso de obtención sobre la morfología.

En las Figuras 1 y 2, se muestran las morfologías obtenidas en los diferentes procesos, para una misma formulación, asimismo, en la Tabla 2 se observan los parámetros morfológicos de la fase dispersa, determinados para cada material. En ellas se observa que las morfologías obtenidas en el proceso batch están bien definidas en comparación con las obtenidas por el proceso continuo, encontrando explicación a esto debido a que el mecanismo de formación de partícula en el proceso batch es llevado a cabo por el fenómeno de inversión de fases, en el cual la formación de la partícula se define por diversos factores como es la reacción de injerto, relación de viscosidades, agitación, entre otros, los cuales cuentan con un adecuado control en dicho proceso. Obteniendo así partículas definidas y homogeneidad del Dp.

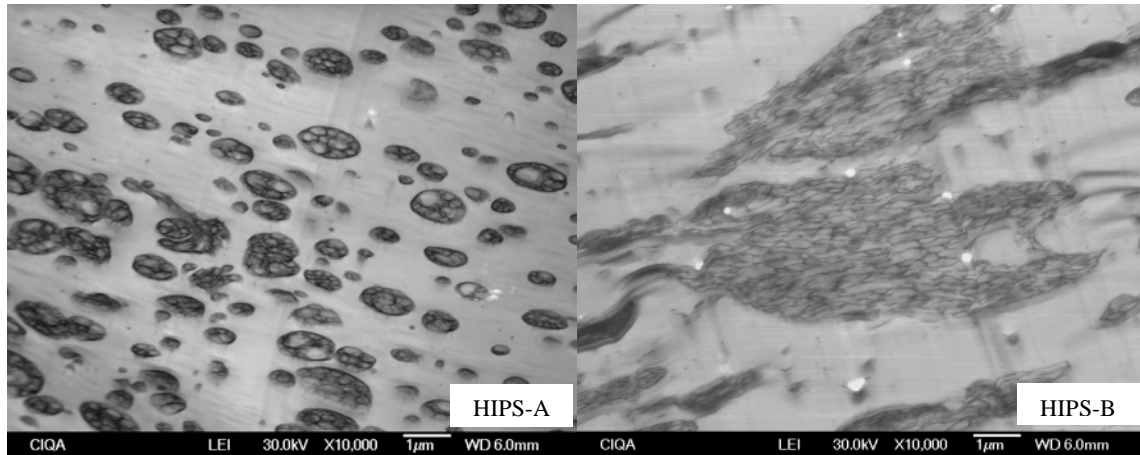


Fig 1. Morfologías obtenidas de producto final en un proceso batch (HIPS-A) y un proceso continuo (HIPS-C) para una concentración de 6%P/P de AN y 6%P/P de PB.

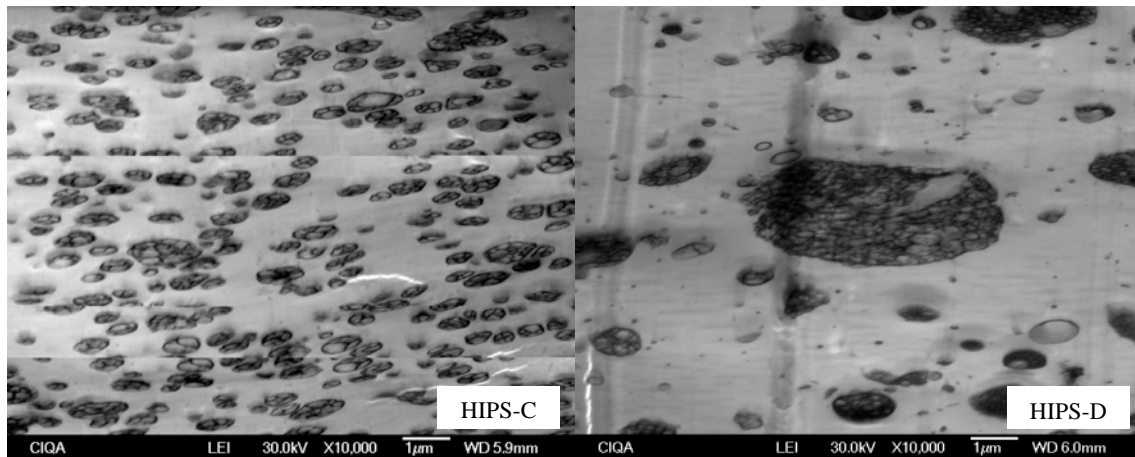


Figura 2. Morfologías obtenidas de producto final en un proceso batch (HIPS-B) y un proceso continuo (HIPS-D) para una concentración de 6%P/P de AN, 3.6%P/P de PB y 2.4%P/P de PB presente en el copolímero de SB.

En lo que respecta a la formación de partícula en el proceso continuo, este no se presenta de la misma manera que en proceso batch, debido a que al llevarse a cabo la alimentación de la mezcla de monómeros de manera continua al primer reactor, en este se cuenta ya con un equilibrio termodinámico entre las especies reaccionantes y una determinada conversión, y al entrar alimentación fresca, se perturba dicho equilibrio, requiriéndose que el estireno fresco alimentado, polimerice inmediatamente hasta alcanzar nuevamente el punto de equilibrio. Debido a este fenómeno, la formación de la partícula no se lleva a cabo de manera convencional, por el fenómeno de inversión de fases, como en un proceso batch. Permitiendo así la diversidad en tamaños y morfologías obtenidas de la fase dispersa en un proceso continuo.

En lo que respecta a los parámetros morfológicos de la fase dispersa mostrados en la Tabla 2, se observa que en el proceso continuo se obtienen mayores diámetros de partícula pero no necesariamente aumenta la fracción volumen, debido a la variación de tamaños que presenta dicha fase en lo que respecta a D_p .

Tabla 2. Parámetros morfológicos de la fase dispersa.

Clave del material	Clave de síntesis	Φ (%)	Dp (μm)	Tipo de proceso
HIPS-A	[6-6-0]	29.11	0.51	Batch
HIPS-B	[3.6-6-2.4]	29.61	0.44	Batch
HIPS-C	[6-6-0]	38.28	1.56	Continuo
HIPS-D	[3.6-6-2.4]	27.61	0.78	Continuo

Φ : Fracción volumen de la fase dispersa; Dp: Diámetro promedio de partícula.

Efecto del proceso de obtención sobre las propiedades mecánicas.

En las Figuras 3 y 4 se muestra el comparativo entre los diferentes procesos, para la resistencia al impacto. Se observa que cuando se utiliza únicamente polibutadieno, se obtiene una menor resistencia al impacto mediante el proceso continuo. Sin embargo, en la presencia de copolímero SB, se obtiene un mayor reforzamiento en el proceso continuo. Este comportamiento puede atribuirse a una mayor interacción entre las partículas elastoméricas y la matriz de PS a través del copolímero presente, y también a un mayor tamaño de las partículas.

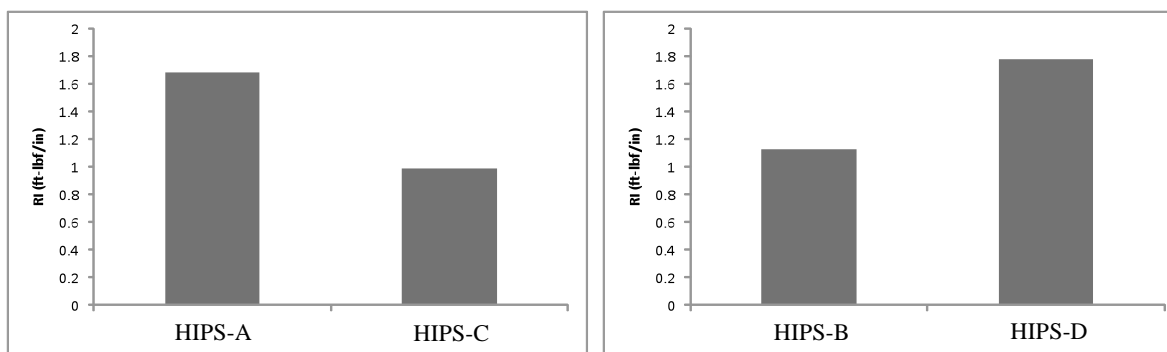


Figura 3. Comparación de resistencia al impacto para una misma formulación y diferente proceso de obtención.

Conclusiones

Los materiales obtenidos en proceso batch presentan una mejor definición y homogeneidad en cuanto al tipo y tamaño de la morfología de la fase dispersa. En ausencia de copolímero SB, la mayor resistencia al impacto se obtiene en el proceso batch. Contrariamente al adicionar el SB, se promueve el mejor reforzamiento a través del proceso continuo.

Referencias

1. C. Cigna, S Matarrese, G.F. Biglione; *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 2285 (1976)
2. C.B. Bucknall, F.P. Côte, I.K. Partridge; *J. Mat. Sci.*, 21, 301 (1986)
3. K. Sardelis, H. J. Michels and G. Allen, *Polymer*, 28, 244 (1987)

SÍNTESIS POR PLASMA Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE POLIPIRROL DOPADO CON CLORO.

B. Cruz¹, J. Morales², M. G. Olayo³, G. J. Cruz³, R. Olayo²

¹*Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, IPN, Unidad Profesional "Adolfo López Mateos", Zacatenco, Del. Gustavo A. Madero, C.P. 07738, México D.F.*

²*Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, Apdo. Postal 55-534, Iztapalapa, México, D. F.*

³*Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apdo. Postal 18-1027, México, D. F.*
jmor@xanum.uam.mx

Resumen: El polipirrol es considerado un polímero semiconductor que tiene diferentes aplicaciones tecnológicas por su buena conductividad eléctrica y su relativa buena estabilidad térmica. Una de las características interesantes del polipirrol es que su conductividad eléctrica se puede modificar cuando se dopa con algún elemento extraño al polímero. En este trabajo se presenta la síntesis por medio de plasma y la caracterización de películas delgadas de polipirrol dopadas in situ con cloro. La síntesis del material dopado con cloro se realizó en un reactor tubular de vidrio con electrodos metálicos separados una distancia de 10 cm. Los electrodos se conectaron a una fuente de radio frecuencia DRESLER que trabaja a 13.5MHz. La presión dentro del reactor de polimerización fue de 2.6×10^{-1} Torr, se utilizaron diferentes potencias para la polimerización de las películas delgadas (15, 30, 50, 75 y 100W) y un tiempo total de síntesis de 120 minutos. Las películas obtenidas se caracterizaron por medio de espectroscopia de infrarrojo, FT-IR, análisis termogravimétrico, TGA, Microscopía electrónica de barrido, SEM y la conductividad eléctrica se calculo a través de los datos de resistencia tomados con un ohmetro. La conductividad eléctrica se estudio en función del a humedad relativa.

Introducción

Una de las características principales de los polímeros es que son por lo general aislantes eléctricos, sin embargo modificando sus características físicas y químicas se pueden convertir en materiales semiconductores [2]. Desde que se iniciaron los estudios de polímeros conductores hace más de dos décadas, se han hecho grandes esfuerzos para sintetizar polímeros con propiedades eléctricas similares a las de los metales [1-3]. Un interesante grupo de materiales semiconductores con un alto potencial para aplicaciones en microelectrónica son los polímeros y oligómeros con enlaces dobles y sencillos conjugados como la polianilina, el polipirrol y el politiofeno. El polipirrol es considerado un buen polímero semiconductor, puede tener un ion dopante por cada tres o cuatro unidades monoméricas. Este tipo de material puede almacenar una cantidad importante de carga eléctrica por unidad de volumen o peso. Esta capacidad de almacenamiento puede usarse para construir baterías recargables, dispositivos optoelectrónicos, celdas solares, etc [3-4]. Existen diferentes formas de sintetizar polímeros semiconductores como la oxidación química, electroquímica y recientemente la polimerización por plasma. En esta última técnica, la lluvia de electrones, producto de descargas eléctricas, es el agente que inicia las reacciones de polimerización. Esta técnica a mostrado ser efectiva para llevar a cabo simultáneamente la polimerización del monómero y el dopado in-situ con dopantes gaseosos como yodo [4-6]. La polimerización por plasma permite obtener una película

delgada de polipirrol dopada in situ con algún ion como el cloro, para formar la película se alimenta monómero de pirrol y cloroformo al mismo tiempo en el reactor de plasma en forma gaseosa. La reacción química que se lleva a cabo en este reactor es producida por la excitación o/y la ionización de las moléculas del monómero y del dopante ocasionando la coalición entre ellas, ocurriendo en este proceso la polimerización del monómero sin la presencia de otros agentes químicos evitando así la producción de residuos contaminantes [5-6].

En la búsqueda de mejores dopantes que aumenten las propiedades conductoras de los polímeros, en este trabajo se presenta la síntesis por plasma y la caracterización del polipirrol dopado in situ con cloro. La caracterización del polímero se realizó por medio de las técnicas estándares para polímeros: FT-IR, TGA, SEM y conductividad eléctrica.

Experimentación

Para la síntesis de películas delgadas de polipirrol dopadas in situ con cloro, PPy-Cl, se hace uso de un reactor tubular de vidrio pyrex de 10cm de diámetro externo y un espesor de 0.5cm, con electrodos metálicos de acero inoxidable separados a una distancia de 10 cm. Los electrodos se conectaron a una fuente de radio frecuencia DRESLER que trabaja a 13.5MHz [2,4,5]. La presión dentro del reactor de polimerización fue de 2.6×10^{-1} Torr, utilizándose diferentes potencias para la polimerización de las películas delgadas (15, 30, 50, 75 y 100W), el tiempo total de síntesis de todas las películas fue de 120 minutos. El polímero se deposita sobre la pared interna del alrededor, formándose una capa delgada de polímero de color café claro, el cual se desprende del tubo por medio acetona.

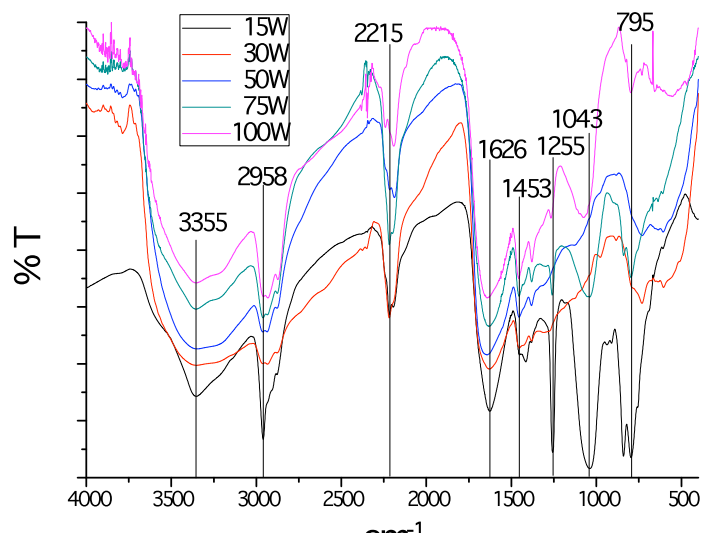


Fig. 1. Espectro IR de las películas de polipirrol dopadas con cloro (PPy/Cl) a diferentes potencias, tiempo 120min y vacío de 2.6×10^{-1} Torr.

Resultados

Análisis de infrarrojo, FT-IR

La Fig. 1 muestra el análisis de IR de las muestras de PPy-Cl sintetizadas por plasma a diferentes potencias. Todos los espectros presentan picos de absorción amplios y complejos

característicos de los polímeros sintetizados por plasma. En la región alrededor de 3355cm^{-1} podemos apreciar la vibración de las aminas primarias y secundarias. En 2958cm^{-1} tenemos la presencia de los grupos metilos alifáticos. Hay que notar que cuando se aumenta la potencia este pico reduce su intensidad debido posiblemente a una mayor fragmentación del anillo aromático de pirrol. El pico centrado en la posición 2215cm^{-1} corresponde a los grupos nitrilo que provienen del rompimiento del anillo de pirrol. El pico de la posición 1626cm^{-1} refuerza la presencia de minas primarias y secundarias. En 1255 y 795cm^{-1} esta la vibración del dole enlace $\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático. Finalmente en 1043cm^{-1} se da la vibración del $\text{C}-\text{Cl}$, confirmando que el cloro se une a la estructura del polipirrol.

Análisis termogravimétrico, TGA

El análisis termogravimétrico de las películas de PPy-Cl sintetizadas a diferentes potencias se muestra en la Fig. 2. Como se puede apreciar el material absorbe hasta un 6% en peso de humedad. Después de $120\text{ }^\circ\text{C}$ inicia la descomposición térmica del material y finaliza en $750\text{ }^\circ\text{C}$. Todas las muestras tienen una descomposición casi lineal lo que no indica que el material es poco entrecruzado. Se puede apreciar que los materiales sintetizados a potencia de 15 y 30W tienen una descomposición relativamente más rápida que los materiales sintetizados a mayores potencias. Las curvas de descomposición muestran un cambio de la pendiente aproximadamente entre $380\text{-}450\text{ }^\circ\text{C}$ lo cual podría indicar que en esta zona se libera el cloro de las muestras. Como se puede apreciar en la imagen las muestras de 15 y 50W se descomponen completamente a $700\text{ }^\circ\text{C}$ mientras que las otras a $750\text{ }^\circ\text{C}$ aún tienen un 10% de masa residual.

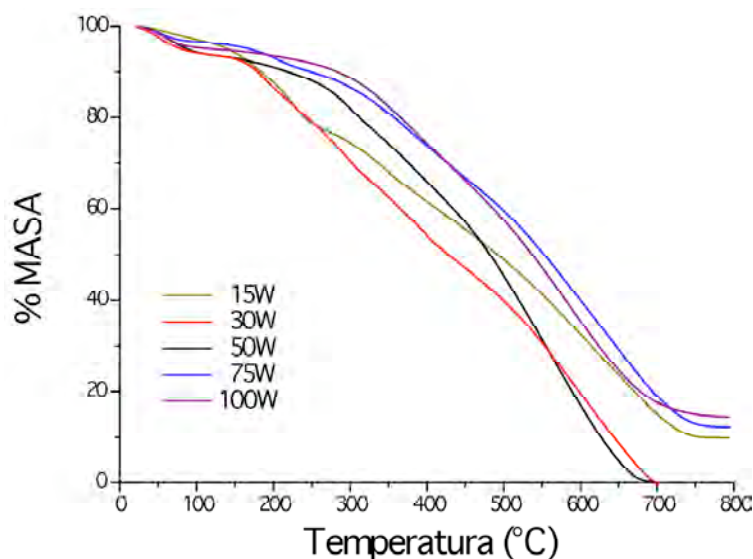


Fig. 2. Descomposición termogravimétrica de películas delgadas de polipirrol dopado con cloro.

Microscopia de barrido electrónico, SEM

En la Fig. 3 se muestran imágenes de las películas de PPy-Cl. La Fig. 3(a) muestra una imagen panorámica de la superficie de la película. Se puede apreciar que el espesor de la muestra no es uniforme y oscila entre 4 y $6\text{ }\mu\text{m}$. También se observa que la capa está formada al menos por dos subcapas que se empalman una sobre otra. Sobre la superficie se

aprecia una especie de burbujas que se van colapsando una con otra para dar la apariencia de surcos. El diámetro de estas burbujas no es uniforme. En la Fig. 3(b) a una mayor amplificación se aprecia otro tipo de morfología de la muestras. Se puede apreciar la formación de pequeñas esferas de diferentes diámetros. Es posible que estas esferas de aglomeren y posteriormente se fusionen para formar la película de apariencia lisa que se ven en el fondo de la imagen.

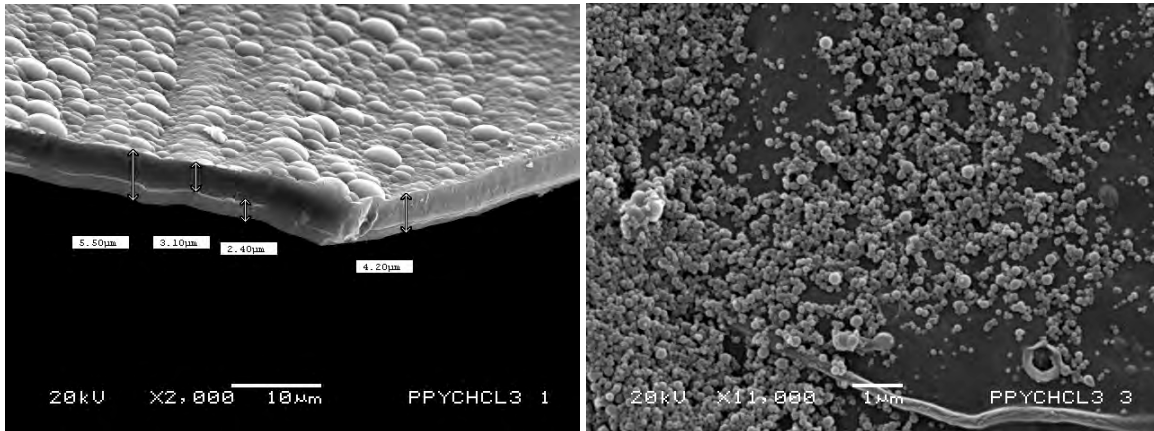


Fig. 3. Micrografía de películas delgadas de PPy/Cl.

Conductividad eléctrica

La Fig. 4 muestra la grafica de la conductividad eléctrica en función de la humedad relativa (HR). Los datos de conductividad eléctrica fueron calculados de los valores de resistencia que se tomaron con un multimetro STEREN MUL-040. Se puede apreciar que sólo las películas sintetizadas a 30 t 75W tiene una respuesta exponencial con respecto a la humedad relativa. En todas las muestras no hay un cambio significativo de la conductividad eléctrica.

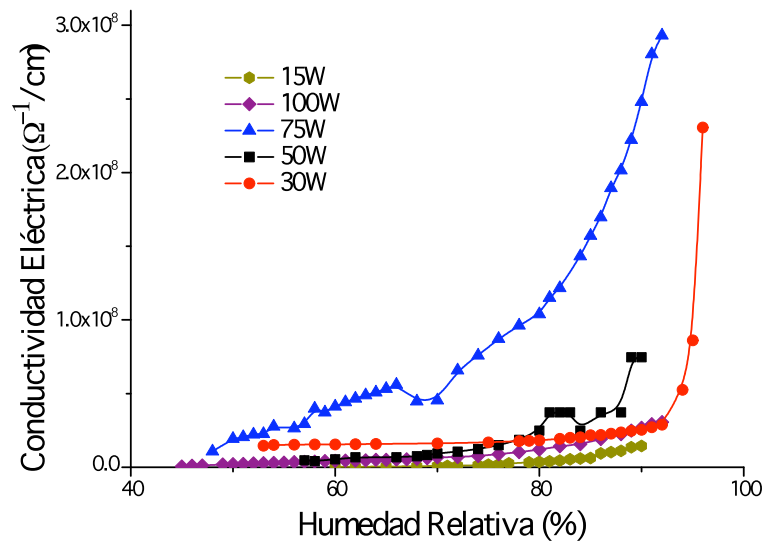


Fig. 4 Conductividad Eléctrica de películas delgadas de PPy/Cl en función de la Humedad Relativa.

Conclusiones.

Los espectros de IR en 1043cm⁻¹ muestran la presencia de cloro lo cual indica que el cloro esta unido al polímero y esta unión puede ayudar al transporte de cargas eléctricas a través de la cadena polimérica. El espectro de TGA muestra una descomposición casi lineal del material lo que indica que no es muy entrecruzado. Las imágenes SEM muestran que la película se va formando a través de cúmulos esféricos que coalescen para formar una superficie de apariencia rugosa. La conductividad eléctrica no sufre grandes cambios con la humedad reativa.

Agradecimientos.

Los autores agradecen a PROMEP por el apoyo parcial para la realización del presente trabajo bajo el programa de “APOYO A LA INCORPORACIÓN DE NUEVOS PROFESORES DE TIEMPO COMPLETO”, proyecto PROMEP-UAM 33805, y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT-México por el apoyo parcial a través de los proyectos 47467 y 52411.

Referencias.

- [1] P. McKelvey John *Física del estado sólido y de semiconductores*, C. R. Hortensia, Ed.; Limusa, México D.F., 1976, 269-273.
- [2] Cruz G.J, Morales J., Olayo R. *FILMS OBTAINED BY PLASMA POLYMERIZATION OF PYRROLE*,. Thin Solid Films 342(1999) 119-126.
- [3] D. Ward M. Chem. Phys.2001, **Propiedades de los materiales poliméricos** recuperado de https://portal.uah.es/portal/page/portal/GP_EPD/PG-MA-ASIG/PG-ASIG-66329/TAB42351/aplcond.htm el 19 febrero 2008.
- [4] Morales J., et al, *Electronic Conductivity of Pyrrole and Aniline Thin Films Polymerized by Plasma*, John Wiley & Sons, Inc. J Polym Sci B: Polym Phys 38: 3247-3255, 2000.
- [5] Cruz G.J, Morales J., Castillo Ortega M. M., Olayo R. *SYNTHESIS OF POLYANILINE FILMS BY PLASMA POLYMERIZATION*, Synthetic Metals 88(1997) 213-218.
- [6] Fernández Otero Toribio, **POLÍMEROS CONDUCTORES: SÍNTESIS, PROPIEDADES Y APLICACIONES ELECTROQUÍMICAS**, Recuperado de: <http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/DIC03/Toribio1.pdf> el 13 de febrero 2008.

SÍNTESIS IN SITU DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EN MICROGELES TERMOSENSIBLES. UN ESTUDIO PRELIMINAR.

Tania E. Lara-Ceniceros¹, Uriel Márquez-Lamas², Liliana Licea-Jiménez¹

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV-Unidad Monterrey), Alianza Norte 202, Parque de Innovación e Investigación Tecnológica (PIIT), Nueva Carretera Monterrey-Aeropuerto Km. 10, C.P. 6660, Apodaca, Nuevo León, tania.lara@cimav.edu.mx, liliana.licea@cimav.edu.mx

²Instituto Tecnológico de Zacatecas-División Metal-Mecánica. umala_9@hotmail.com

Resumen. Una serie de microgeles termosensibles han sido sintetizados vía polimerización radicalica en medio acuoso. Se trata de microgeles de copolímeros basados en poli(NIPAM-co-AS) sintetizados con variación en la composición molar alimentada en el inicio de la reacción. También se estudió el efecto de la cantidad de agente entrecruzante (MBA) utilizado en la polimerización para variar el grado de entrecruzamiento. Una vez purificados los microgeles se sintetizaron in situ nanopartículas de plata (AgNP's) mediante una reducción de las sales de plata (AgNO₃) con NaBH₄. Las AgNP's han demostrado ser materiales antibacterianos, además de ser amigables desde un punto de vista ambiental. Se propone que el uso del AS promueven sitios de interacción con los grupos amida de la NIPAM, delimitando físicamente los “nanoreactores” donde se lleva a cabo la reducción de las sales de plata para la obtención de sus correspondientes nanopartículas. Al mismo tiempo se propone que la obtención de nanopartículas de menor tamaño pueden ser obtenidas empleando un hidrogel altamente entrecruzado, esto fue corroborado por análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM).

Introducción

Las nanopartículas metálicas y los materiales nanoestructurados son considerados una nueva clase de materiales que han recibido especial atención en el área de catálisis, óptica, electrónica y biomedicina, debido a sus propiedades fisicoquímicas inusuales que los diferencia de sus respectivos homólogos en bulto. Así pues, la síntesis de nanopartículas metálicas es un área fuerte de investigación en la nanociencia y la nanotecnología. Desde la década pasada numerosos estudios científicos se han enfocado a la síntesis y caracterización de propiedades de compuestos híbridos a base de nanopartícula-polímero. Si el polímero que soporta o recubre dichas nanopartículas tiene la capacidad de responder a un estímulo externo, tal como pH, campo eléctrico, temperatura, fuerza iónica, etc., se realiza aún más el interés sobre su estudio y entendimiento a nivel fundamental, dado que presentan una característica extra que puede ser estudiada para aplicaciones en el campo de la biomedicina. En especial los polímeros termosensibles, han sido de especial interés, ya que han permitido aprovechar su separación de fases característica (LCST, Lower Critical Solution Temperature) para liberación controlada de fármacos. Los hidrogeles a base de PNIPAM, son un excelente material termosensible que presenta cambios repentinos en respuesta a estímulos externos, tales como: pH, temperatura, fuerza iónica, campo eléctrico, entre otros. Este hidrogel presenta una separación de fases (LCST) a 33°C^[1], lo cual repercute en cambios perceptibles de volumen en el hidrogel. Por debajo de esta temperatura, los hidrogeles a base de PNIPAM absorben una gran cantidad de agua, produciendo un hinchamiento del polímero reticulado; sin embargo, al incrementar la

temperatura por encima de su LCST, el panorama cambia: las cadenas de PNIPAM colapsan y provocan una reducción abrupta del volumen del gel, liberando el agua contenida y exhibiendo una separación de fases. Por otra parte, se ha reportado^[2] que la matriz polimérica de microgeles de PNIPAM dispersos en agua, pueden ser considerados como “micro-reactores” en la polimerización de monómeros hidrófobos (n-alquil acrilamidas, n-alquil acrilatos, *N*-metilpirrol (MPy), etc.); es decir, los monómeros hidrófobos presentes en el medio acuoso se sitúan en la estructura reticulada de los microgeles por afinidad química, posteriormente la presencia de un iniciador del tipo azo o peroxídico promueve su polimerización en el microgel. Dentro de las nanopartículas de mayor interés y estudio científico, se encuentran las nanopartículas de plata (AgNP's), las cuales han demostrado ser materiales antibacterianos, además de ser amigables desde un punto de vista ambiental.^[3] De acuerdo a la revisión bibliográfica pocos estudios se han llevado a cabo sobre la síntesis “*in situ*” de nanopartículas de plata en polímeros o copolímeros a base de PNIPAM. Morones^[4] *et al.*, reportaron la síntesis de nanopartículas de plata empleando como agente nucleante a la PNIPAM; demostrando que a mayor concentración de polímero se producen más nanopartículas con estrechas distribuciones de tamaño (desviación estándar = 18%). Otra cualidad que observaron fue que la PNIPAM actúa como estabilizador evitando la coalescencia incluso por semanas. Mohan *et al.*,^[5] en 2006 reportaron la síntesis de AgNP sobre hidrogeles de poli(NIPAM-*co*-AS) con distribuciones de tamaño de partícula relativamente estrechas entre 2nm a 10nm.

Sección Experimental

Síntesis de los microgeles. Los microgeles de N-isopropilacrilamida-*co*-acrilato de sodio P(NIPAM-*co*-AS) fueron sintetizados por polimerización en solución acuosa vía radicales libres. La utilización de un sistema de iniciador redox formado por APS/TEMED (persulfato de amonio/*N, N, N', N'*-tetrametiletildiamina) permitió llevar a cabo la polimerización a temperatura ambiente (25°C), variando la concentración de agente entrecruzante *N, N'*-metilenbisacrilamida (MBA) para así obtener microgeles de tamaño variado de la red (densidad de entrecruzamiento). El proceso de polimerización se llevó a cabo de la siguiente manera: se disuelven 0.800 g de NIPAM, 0.200 g de AS, 1 mL de una solución al 1% wt de APS (primer componente del sistema redox) y la MBA en 8 mL de agua bajo agitación constante, se utilizó un flujo de argón para mantener atmósfera inerte. Después de 15 minutos de agitación se adiciona el segundo componente del sistema redox, 1 mL de una solución al 1% wt de TEMED e inicia el tiempo cero de la polimerización. La formación del microgel resulta después de pocos minutos de haber iniciado la reacción, el tiempo total de polimerización fue de una hora, pero se complementa con 12 horas adicionales de reacción para alcanzar la completa formación de los microgeles. Finalmente, los microgeles fueron lavados con agua desionizada para retirar los monómeros residuales durante un día. Estos microgeles puros fueron utilizados para la preparación *in situ* de las AgNP's. Se sintetizaron 3 tipos de microgeles, que se diferencian por la cantidad de MBA utilizado en la síntesis (**MG1** $13 \times 10^{-3} \text{M}$, **MG2** $10 \times 10^{-3} \text{M}$ y **MG3** $5 \times 10^{-3} \text{M}$). De esta manera el grado de entrecruzamiento sería: MG1>MG2>MG3 y un comportamiento contrario si se toma en cuenta el tamaño de los intersticios de la red polimérica: MG3>MG2>MG1.

Preparación “*in situ*” de AgNP’s en los microgeles. Los microgeles hinchados en agua son equilibrados en una solución de nitrato de plata $5 \times 10^{-3} \text{M}$ (AgNO_3) por 5 horas y luego transferidos a una solución de borohidruro de sodio $10 \times 10^{-3} \text{M}$ (NaBH_4) para la reducción de las sales de plata a nanopartículas de plata. Se hicieron dos pruebas de tiempos de reducción: 30 min y 18 horas.

Análisis morfológico. La caracterización de la microestructura final de los microgeles se llevó a cabo por medio de SEM. El objetivo principal de este análisis es evaluar el tamaño y forma de las nanopartículas de plata obtenidas dentro de la red polimérica. Para esta finalidad, se depositaron muestras del microgel con AgNP’s sobre un portamuestras recubierto en grafito y se dejaron secar por 2 días a temperatura ambiente para posteriormente ser analizados por SEM.

Determinación de la razón de hinchamiento (Q). La razón de hinchamiento (swelling ratio) Q fue determinada en base a la siguiente fórmula $Q = W_s / W_d$, donde W_s y W_d son el peso del microgel hinchado en agua y el peso del microgel seco, respectivamente. En el proceso de secado se utilizó una estufa de vacío a 60°C por un día.

Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se resumen las condiciones de síntesis y las razones de hinchamiento de los microgeles sintetizados. Estos resultados evidencian que un mayor contenido de agente entrecruzante (MBA) vuelve la red del hidrogel más densa, lo cual restringe la penetración del agua en la red del hidrogel y por lo tanto, disminuye su capacidad de hinchamiento. Dado que la densidad de entrecruzamiento, está relacionada a la delimitación de los “nanoreactores” (nanositios de reacción), de estos resultados se puede inferir que a mayor concentración de MBA, menor será el tamaño de las nanopartículas sintetizadas *in situ* en los microgeles.

Tabla 1. Condiciones de síntesis¹ y razones de hinchamiento de los microgeles.

Muestra	NIPAM (g)	AS (g)	MBA [M]	Q (g/g)
MG1	0.8	0.2	13×10^{-3}	225
MG2	0.8	0.2	10×10^{-3}	238.4
MG3	0.8	0.2	5×10^{-3}	346.3

¹ Condiciones de reacción: 8 mL de agua desionizada, sistema redox (1mL de una solución al 1% wt de APS y TEMED) @25° C.

En la Figura 1 se muestran una fotografía de los microgeles antes y después del proceso de reducción (tratamiento con NaBH_4) para la formación *in situ* de las AgNP’s. Como se puede observar, los microgeles estabilizados en la solución de AgNO_3 no presentan coloración alguna, pero al ser inmersos en la solución reductora se produce una coloración café de los microgeles, esto es un indicativo de la formación de las nanopartículas de plata. Como se mencionó en la parte experimental, se estudiaron dos tiempos de reducción: 30 min y 18 horas. Las muestras son codificadas como sigue como T1 y T2, para 30 min y 18 horas, respectivamente. Es decir: MG1-T1, MG2-T1 y MG3-T1 (para un tiempo de inmersión en NaBH_4 de 30 min); MG1-T2, MG2-T2 y MG3-T2 (para un tiempo de inmersión en NaBH_4 de 18 horas).

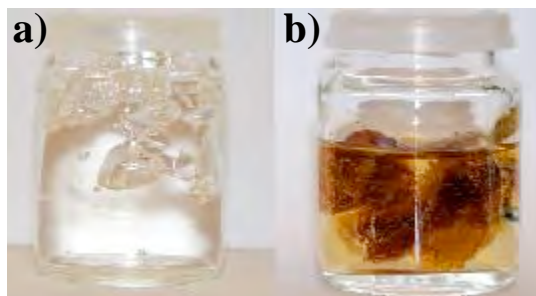


Figura 1. Microgeles: a) equilibrados en AgNO_3 y b) inmersos en NaBH_4 (obtención *in situ* de AgNP 's).

Para corroborar el tamaño y forma de las AgNP 's se realizó un análisis de microscopía. En la Figura 2a-c se presentan las micrografías de SEM para MG1-T1, MG2-T1 y MG3-T1, donde se puede apreciar una morfología tipo esférica de las AgNP 's y una dispersión en la matriz reticulada relativamente buena, pero diferentes en tamaño. El tamaño de las AgNP 's en MG1-T1 se centraron en aproximadamente 7.5 nm, las de MG2-T1 en 15 nm y las de MG3-T1 en 32 nm. Al mismo tiempo se encontró que el número de nanopartículas aumenta al disminuir la densidad de entrecruzamiento. También se presentaron algunas aglomeraciones, (ver Figura 2a), pero fueron mínimas, lo cual nos lleva a comprobar la hipótesis de que el sodio presente en el AS permite la estabilización de las AgNP 's. Esto es un resultado de gran relevancia, puesto que no se está usando un agente estabilizante adicional en el proceso de polimerización.

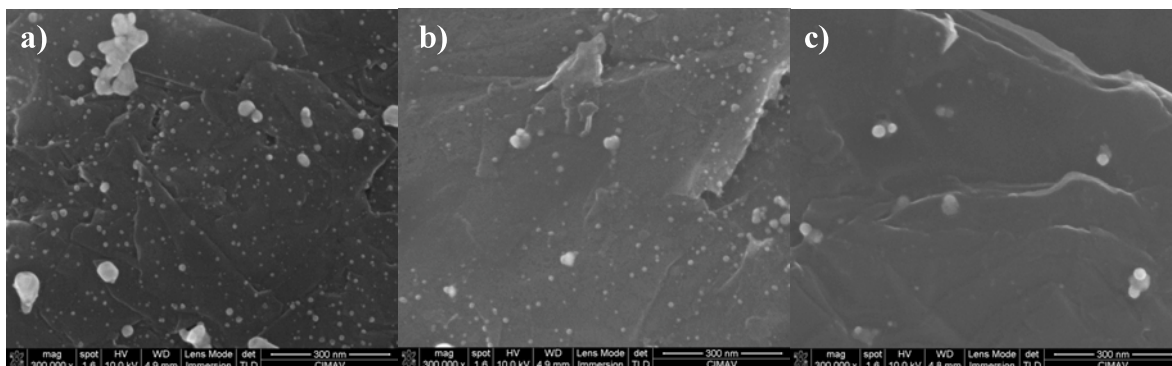


Figura 2. Micrografías de SEM de: a) MG1-T1, b) MG2-T1 y c) MG3-T1.

Con el tiempo de reducción de las sales de plata de 18 horas, se observaron un mayor número de nanopartículas y a la vez un incremento en el tamaño de las nanopartículas (Figura 3a-b), esto debido a que el crecimiento del núcleo de las nanopartículas se ve favorecido con el tiempo de interacción con la solución de NaBH_4 . Como se puede observar en la Figura 3b, la forma de las AgNP 's cambió mucho, aunque siguen conservando una forma esférica, también se presentan formas semiesféricas, planares y quizá del tipo nanotubos. Los tamaños de las nanopartículas en MG3-T2 fueron aproximadamente de 450-500 nm.

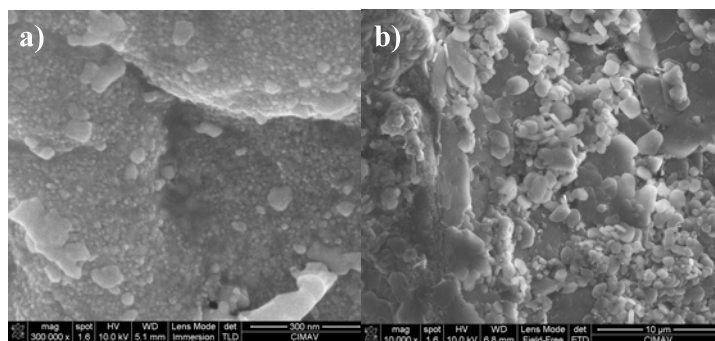


Figura 3. Micrografías de SEM de: a) MG1-T2 y b) MG3-T2.

Conclusiones

Se logró la obtención de AgNP's *in situ* en microgeles termosensibles P(NIPAM-*co*-AS) mediante un método de síntesis sencillo, con una buena dispersión de ellas en la matriz reticulada polimérica y sin uso de algún estabilizante externo. La forma de las AgNP's fueron esféricas, pero con variaciones al aumentar el tiempo de reducción de las sales de plata. Los microgeles con mayor densidad de entrecruzamiento (altamente entrecruzados) permitieron la obtención de AgNP's de menor tamaño, lo cual indica que la densidad de entrecruzamiento está directamente relacionada al tamaño de los “nanositos” generados en el microgel y al tamaño de las AgNP's (ya que éstos delimitan a la vez el tamaño de las nanopartículas generadas).

Agradecimientos

Al CONACYT, por el apoyo económico otorgado a través de la convocatoria 2008 “Apoyos Complementarios para la Consolidación Institucional de Grupos de Investigación” en la Modalidad de Retención con número de apoyo **176040**.

Referencias

1. K. Haraguchi; .T. Takehisa; S. Fan *Macromolecules*, 2002, 35, 10162.
2. J. Mrkic; B. Saunders *J Coll Int Sci*, 2000, 222, 75.
3. C. H. Ho; J. Tobis; C. Sprich; R. Tomann; J: C. Tiller *Adv Mater*, 2004, 16, 957.
4. J. R. Morones; W. Frey *Langmuir*, 2007, 23, 8180.
5. Y. M. Mohan; T. Premkumar; K. Lee; K. E. Geckeler *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27, 1346.

FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 MEDIANTE SALES DE HALÓGENO NITRÓXIDO (BR-TEMPO). ESTUDIOS EXPERIMENTALES Y POR SIMULACIÓN MOLECULAR.

I. Nieto-López¹, J. Bonilla-Cruz¹, M. Sánchez-Vázquez¹, E. Saldívar-Guerra²

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. (CIMAV-Unidad Monterrey) Av. Alianza Norte 202, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica. Apodaca, Nuevo León, México C.P. 66600, Tel.: +52 (81) 1156 0809, Fax.: +52 (81) 1156 0820 – israel.nieto@cimav.edu.mx; jose.bonilla@cimav.edu.mx; mario.sanchez.vazquez@cimav.edu.mx

²Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) esaldivar@ciqa.mx

Resumen –Una nueva y robusta ruta para funcionalizar o modificar químicamente la superficie de nanopartículas, en particular nanopartículas de dióxido de titanio (NPTiO_2) es presentada. Las sales de halógeno-nitrógeno (Br-TEMPO) no han sido empleadas con anterioridad para estos fines. El mecanismo de funcionalización es propuesto en donde se sugiere la formación de enlaces peróxido. La evidencia de la funcionalización de las NPTiO_2 es confirmada por FT-IR y TGA. La cuantificación del contenido de grupos peróxido formados fue realizada mediante titulación en donde se obtuvieron moderadas eficiencias de funcionalización (~30%). Finalmente, la ruta sintética propuesta es soportada mediante estudios computacionales utilizando la teoría de los funcionales de la densidad (DFT, Density Functional Theory), que en combinación con el conjunto de bases 6-31G(d) y métodos semiempíricos como PM3 implementados en Gaussian 03, revelaron que el mecanismo de funcionalización y la formación de grupos peróxidos son procesos energéticamente favorables, estimado la energía de disociación del enlace peróxido en 50.35 kcal/mol.

Introducción. El desarrollo de materiales híbridos (nanopartículas-polímero) ha sido y sigue siendo un campo de gran interés científico e industrial por sus aplicaciones potenciales en cosméticos, pinturas, adhesivos, textiles, aplicaciones biomédicas, óptica, electrónica, dispersión de partículas en matrices poliméricas, etc.^[1,2] Sin embargo, la síntesis de polímeros o copolímeros en bloque desde la superficie de las nanopartículas funcionalizadas ha sido poco estudiada en presencia de nitróxidos, y en menor grado, el análisis de sus morfologías resultantes. Esto limita en gran medida el desarrollo de estudios sistemáticos en donde se analice la longitud del injerto, la composición del bloque, el efecto del tipo de copolímero y su morfología, en las propiedades físicas resultantes de las nanopartículas injertadas. Por otra parte, recientemente en nuestro grupo se ha desarrollado una nueva y sencilla técnica de funcionalización de superficies (que contengan grupos hidroxilo, -OH) con grupos nitrógeno empleando sales de oxoamonio (halógeno-nitrógeno)^[3,4]. La funcionalización de sustratos con sales de oxoamonio no había sido reportada con anterioridad e involucra dos pasos sintéticos sin complicados métodos de síntesis o purificación: 1.- Síntesis de sal de halógeno-nitrógeno. 2.- Funcionalización de la superficie inorgánica (la cual contenga grupos -OH) en presencia de la sal. Por último, la partícula funcionalizada con grupos nitrógeno en presencia de monómero produjo injertos controlados de polímero en su superficie. Sobre la funcionalización del óxido de titanio con grupos nitrógeno, de acuerdo a la revisión bibliográfica realizada, no existe ningún reporte a la fecha, por su parte, pocos trabajos en la literatura científica han reportado el uso de la química de nitróxidos en la funcionalización de nanopartículas

Sección Experimental. Materiales y reactivos. 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxil (TEMPO, Alfa-Aesar, +99.9%), nanopartículas de dióxido de titanio (NPTiO_2 , Degussa

diámetro promedio de 2-5 nm), bromo (Br_2), trietilamina (Et_3N , 99.5 %), diclorometano anhidro (CH_2Cl_2), tetracloruro de carbono (CCl_4), H_2O deionizada. Todos los reactivos fueron adquiridos en Aldrich

Síntesis de bromuro de 1-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidino (Br-TEMPO). 0.032 moles de bromo fueron adicionados en una solución de TEMPO (0.032 moles / 100 mL CCl_4). Instantáneamente un precipitado color café (sal de Br-TEMPO) fue formado y separado por filtración. Un exceso de bromo equivalente a 0.015 moles, fue adicionado a la solución de TEMPO para mejorar el rendimiento de la reacción, alcanzando un 95 % de rendimiento. El precipitado fue exhaustivamente lavado con CCl_4 limpio hasta no observar alguna coloración en el filtrado. La sal de Br-TEMPO fue secada a vacío a temperatura ambiente durante 12 h y fue analizada por ^1H NMR (CDCl_3) d (ppm) 2.3 - 2.7 (m, 6H), 1.7 - 2 (s, metil, 12H).

Funcionalización de la superficie de nanopartículas de TiO_2 (NPTiO_2) empleando sales de oxoamonio: Br-TEMPO. Una solución de sal de Br-TEMPO (0.0085 mol / 40 mL CH_2Cl_2) fue adicionada por goteo a una suspensión de NPTiO_2 (0.2 g / 80 mL CH_2Cl_2) en presencia de Et_3N (0.0093 moles) usada como captor del ácido bromhídrico (HBr) formado durante la reacción. La suspensión se mantuvo bajo agitación vigorosa durante 72 h a temperatura ambiente. Las NPTiO_2 funcionalizadas con TEMPO (NPTiO_2F) fueron filtradas y lavadas exhaustivamente con CH_2Cl_2 y agua desionizada. Finalmente, NPTiO_2F fueron secada a vacío durante 12 h a temperatura ambiente y caracterizada por FT-IR y TGA. Análisis termogravimétricos (TGA) fueron llevados a cabo en un analizador SDT "Q600" empleando $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 300°C , bajo un flujo de nitrógeno de 50 mL/h. Los espectros de infrarrojo (FT-IR) fueron obtenidos en un equipo "Nicolet 6700 Spectrometer" de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ usando 34 barridos y 4 cm^{-1} de resolución.

Métodos computacionales. Todas las geometrías fueron optimizadas y caracterizadas con el método electrónico HF/3-21G* y las energías fueron refinadas a un nivel más alto de teoría, con el método B3LYP/6-31G(d). Todas las optimizaciones y cálculo de energías fueron realizadas con el programa Gaussian 03 y visualizadas con el programa ChemCraft v1.6.

Resultados y Discusión. La Figura 1 muestra el mecanismo de reacción propuesto para la obtención de nanopartículas metálicas de dióxido de titanio funcionalizadas con grupos nitróxido ($\text{NPTiO}_2\text{-F}$), el cual involucra un mecanismo de sustitución nucleofílica vía un proceso radicalico.

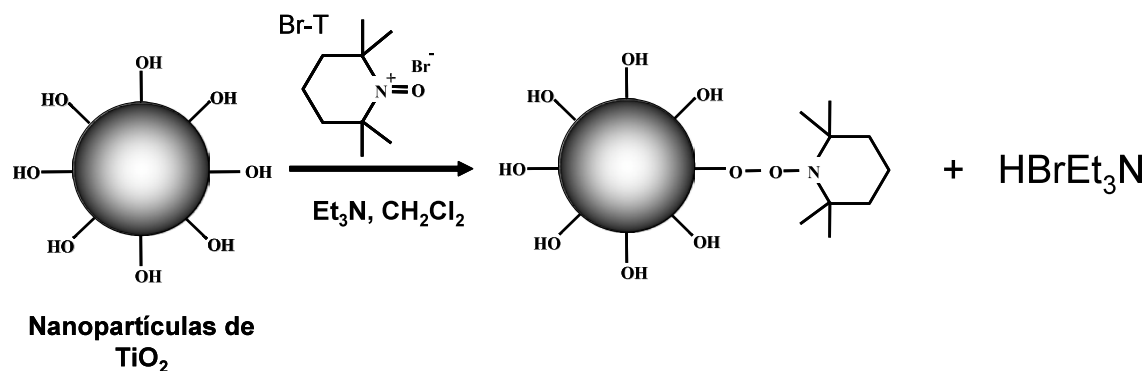


Figura 1. Funcionalización de NPTiO_2 empleando sales de oxoamonio (Br-TEMPO)

En esta reacción se propone que los grupos hidroxilo (-OH) presentes en la superficie del metal, son sitios potenciales de funcionalización y por ende, de ataque de un nucleófilo como lo es el bromo. Por otra parte, se ha demostrado la existencia de un equilibrio químico entre la sal y las especies que la conforman mediante un mecanismo redox^[5]. En base a esto se especula que la sal de Br-TEMPO en presencia de solvente (CH_2Cl_2) genera un radical bromo el cual mediante un mecanismo por radicales libres ataca a los grupos -OH, generando ácido bromhídrico (HBr) y forma un sitio radicalico centrado en oxígeno en la superficie de las NPTiO_2 , el cual es “atrapado” por el TEMPO para dar origen a la funcionalización de las nanopartículas de titanio en la superficie. El HBr formado durante la síntesis es atrapado por la trietilamina (Et3N) formando su correspondiente sal de bromohidrato ($\text{Et}_3\text{N}^+\text{HBr}^-$).

Evidencia cualitativa de la funcionalización de NPTiO_2 con grupos TEMPO. La Figura 2 revela evidencias de la funcionalización de las nanopartículas de dióxido de titanio con grupos nitróxido.

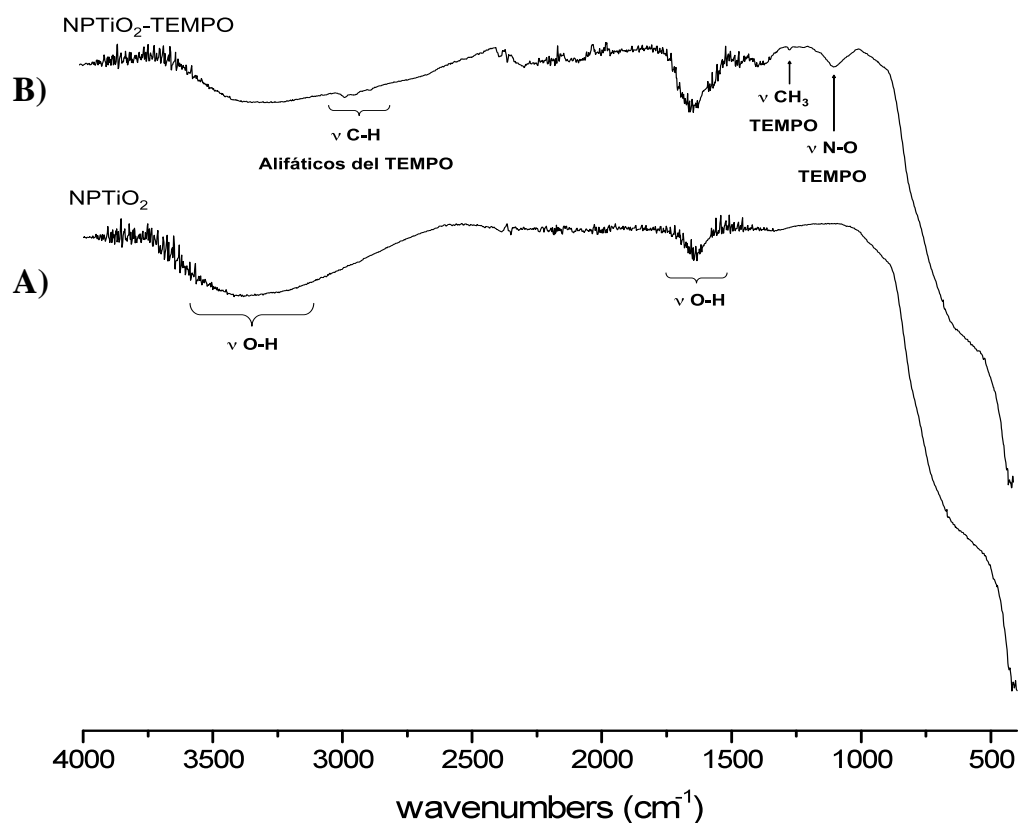


Figura 2. Espectro de FT-IR de: A) NPTiO_2 no modificadas y B) NPTiO_2 funcionalizadas con TEMPO empleando sales de oxoamonio (Br-TEMPO)

Las NPTiO_2 no modificadas, y las modificadas con sal de Br-TEMPO ($\text{NPTiO}_2\text{-F}$) fueron analizadas cualitativamente y sus estructuras analizadas por FT-IR como muestra la Figura 2. La Figura 2A muestra vibraciones características de las NPTiO_2 , la cual exhibe bandas

intensas en la región de $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ y $1596-1600\text{ cm}^{-1}$ correspondiendo a vibraciones de tensión (vs OH, vas OH) y scissoring (δ_s OH) de los hidrógenos intermoleculares del enlace Ti-OH, respectivamente. En la Figura 2B, correspondiente a las nanopartículas funcionalizadas con sales de oxoamonio (NPTiO₂-F), se observan tres nuevas señales en 2925 cm^{-1} (vas,CH₂) y 2851 cm^{-1} (vs,CH₂), las cuales fueron atribuidas a los estiramientos simétricos y asimétricos de los carbonos alifáticos del TEMPO. También, alrededor de 1453 cm^{-1} una nueva señal fue observada y atribuida a vibraciones asimétricas de tensión de los grupos metilenos (vas,CH₃) del TEMPO. Finalmente, alrededor de 1200 cm^{-1} , se puede apreciar una nueva banda de absorción atribuida a las vibraciones asimétricas (ns,N-O) del anillo de la piperidina del TEMPO.

Análisis termogravimétrico (TGA). Las nanopartículas de titanio sin modificar y las funcionalizadas se caracterizaron termogravimétricamente como lo revela la Figura 3

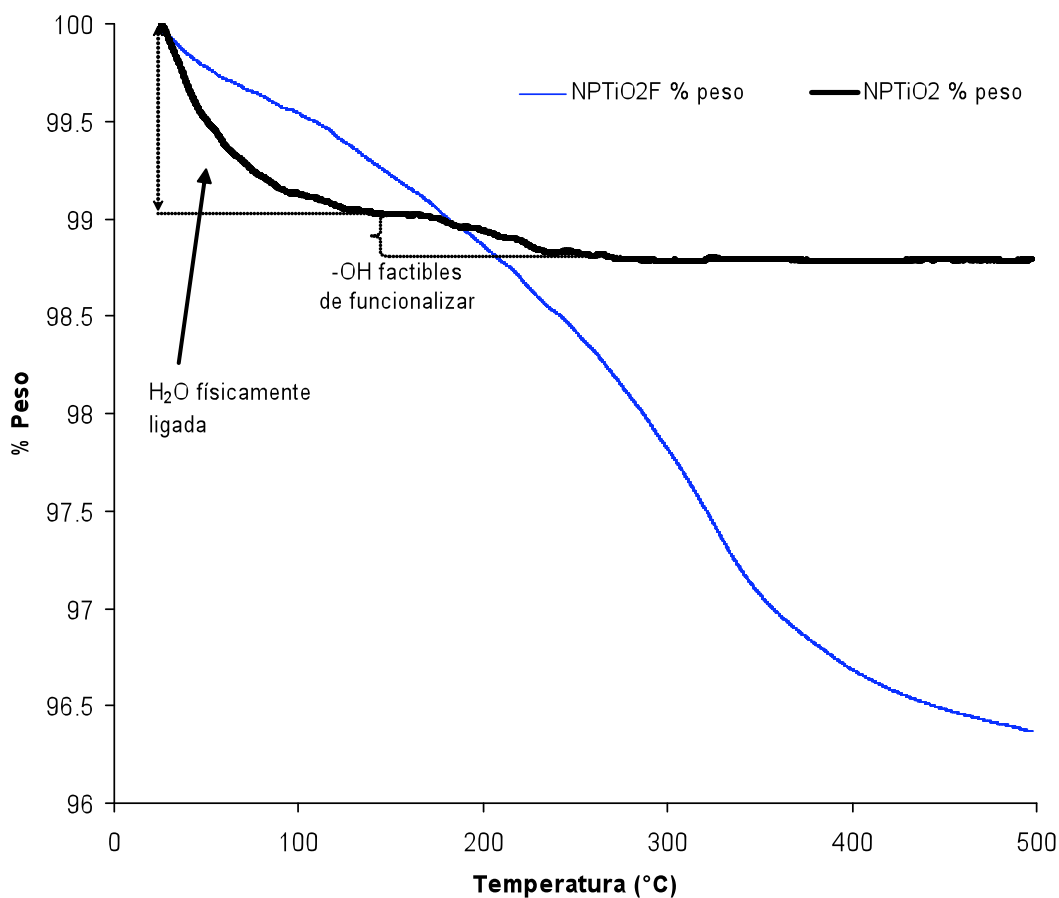


Figura 3. Análisis de TGA de NPTiO₂ sin modificar y NPTiO₂-F funcionalizadas con grupos nitróxido

La Figura 3 (NPTiO₂) revela la pérdida de peso (0.959% peso = 0.0039 moles de agua) de las nanopartículas de titanio no modificadas. Esta pérdida de peso es principalmente atribuida al agua físicamente adsorbida, la cual se encuentra unida mediante puentes de hidrógeno con los grupos -OH del enlace Ti-OH. Después de alcanzar 156 °C y hasta los 280 °C se observa una pérdida gradual de peso, la cual fue atribuida a los grupos hidroxilo

(-OH) químicamente ligados a la superficie de las nanopartículas del titanio. La pérdida de peso medida fue de 0.53 % peso y esta pérdida de peso fue atribuida a los grupos Ti-OH factibles de funcionalizar $((0.0053 \times 7.4) / 17)$ o equivalente a 0.0009 moles de grupos Ti-OH disponibles. Si se mide la pérdida de peso observada para las nanopartículas funcionalizadas (línea azul) en la Figura 2, se puede obtener una pérdida de peso correspondiente a 0.22 % peso $((0.0022 \times 8.56) / 156)$ o equivalente a 0.0002 moles de grupos nitróxido ligados químicamente a las nanopartículas metálicas. De estas relaciones se puede obtener un estimado de la eficiencia de funcionalización equivalente a 30%.

Estudios teóricos de la formación de grupos peróxido y ruptura de enlace O-O. Con la finalidad de conocer en detalle la naturaleza de la interacción del TEMPO sobre la superficie del TiO₂ (principalmente rutilo) pasivado con grupos -OH e H sobre átomos de titanio y oxígeno, respectivamente (Ti-OH), se llevó a cabo la optimización del complejo TEMPO-TiO₂ (Figura 4) por métodos computacionales.

La primera pregunta plateada fue la siguiente: ¿Cómo se acomoda el TEMPO en la superficie del TiO₂? La Figura 4 muestra cuatro modos de aproximación del TEMPO a la superficie del TiO₂.

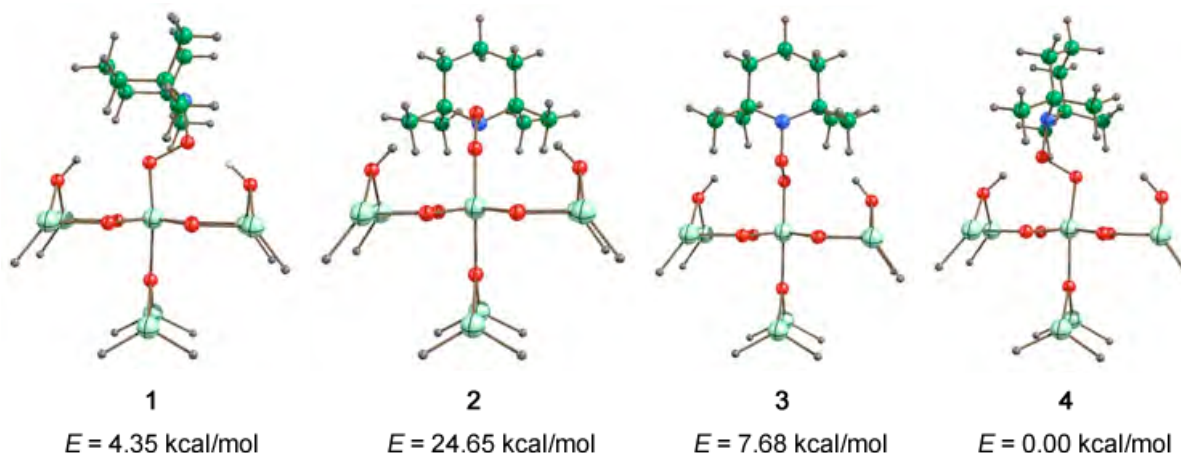


Figura 4. Modos de aproximación del TEMPO a la superficie del TiO₂ calculados con el método B3LYP/6-31G(d). Las energías son relativas.

La estructura más estable es la **4** (E = 0.0 kcal/mol), el TEMPO prefiere acomodarse de tal manera que los dos oxígenos que forman el grupo peróxido sean estabilizados por interacciones con los hidrógenos presentes en la estructura cristalina del TiO₂. La Figura 5 muestra a la estructura **4** más estable y su estabilización por puentes de hidrógeno.

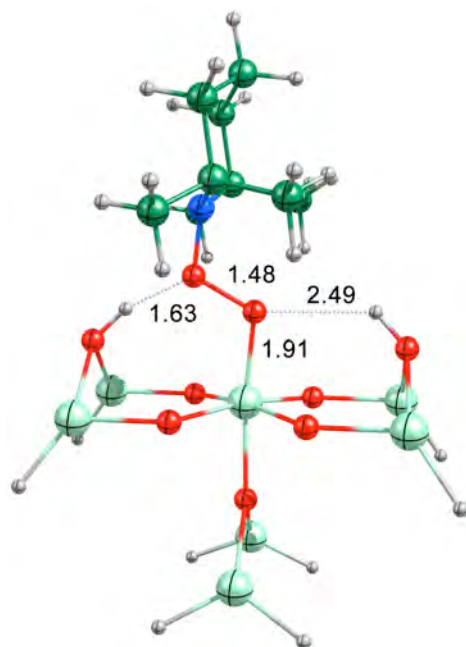


Figura 5. Estructura más estable, **4**, del complejo $\text{NPTiO}_2\text{-TEMPO}$. Las distancias están expresadas en Å.

En la Figura 5 se muestra la distancia de enlace entre el Ti-O, O-O y H-O, las cuales son congruentes con los radios de van der Waals. Note que este acomodo del TEMPO unido químicamente a la superficie de la estructura cristalina del metal es estabilizado por los hidrógenos de los enlaces Ti-OH vecinos, los cuales se coordinan con el enlace O-O formado, lo cual provee estabilidad al enlace O-O. Adicionalmente, se calculó la fuerza (energía de enlace) con que el TEMPO se une a la superficie del dióxido de titanio (Ti-O). La energía de disociación de enlace O-O sugerida por el método electrónico B3LYP/6-31G(d) es de 50.35 kcal/mol.

Conclusiones.

En resumen, el uso de la química de nitróxidos en particular el uso de sales de oxoamnio (halógeno-nitróxido) en la funcionalización de nanopartículas metálicas no ha sido reportado anteriormente. En este trabajo, por primera vez se muestran evidencias experimentales y teóricas de la modificación de la superficie de nanopartículas de dióxido de titanio (NPTiO_2) con TEMPO empleando sales de Br-TEMPO. Los resultados sugieren que: 1) Las sales de oxoamnio son buenos candidatos en la funcionalización de los grupos -OH químicamente ligados a la superficie de nanopartículas metálicas. 2) El mecanismo sugerido de funcionalización en donde se propone la formación de grupos peróxido fue comprobado y soportado por cálculos semiempíricos y por DFT, en donde se estimó la energía de ruptura del enlace O-O (50.35 kcal/mol) y se comprobó las distancias de enlace entre el complejo Ti-O-TEMPO, 3) Los espectros de infrarrojo y análisis termogravimétricos experimentalmente sugieren que la funcionalización se llevó a cabo. 4) Finalmente, la eficiencia de funcionalización bajo condiciones suaves de reacción estimada fue de un 30%.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Proyecto de Ciencia Básica del CONACYT (84322) por el apoyo en la realización de esta investigación, así como al MC. Alberto Toxqui por realizar los análisis de TGA y a la Quím. Nayeli Pineda por el apoyo en titulación de grupos peróxido.

Referencias

- [1] A. Ditsch, S. Lindenmann, P. E. Laibinis, D. I. C. Wang, T. A. Hatton, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 6824
- [2] S. H. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. X. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 273
- [3] J. Bonilla-Cruz, T. E. Lara-Ceniceros, E. Saldívar-Guerra, E. Jiménez-Regalado, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1397
- [4]: J. Bonilla-Cruz, T. E. Lara-Ceniceros, E. Saldívar-Guerra Patente Mexicana MX/E/2007/084350 (CIQA **2007**)
- [5] E. Yoshida, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **1993**, *26*, 554

TOWARDS THE SYNTHESIS OF BLOCK COPOLYMERS USING OXOAMMONIO SALTS

J. Bonilla-Cruz¹, F. Pérez-Rodríguez², T. E. Lara-Ceniceros¹, E. Saldívar-Guerra², D. Ramírez-Wong²

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. (CIMAV-Unidad Monterrey) Av. Alianza Norte 202, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica. Apodaca, Nuevo León, México C.P. 66600, Tel.: +52 (81) 1156 0809, Fax: +52 (81) 1156 0820 – jose.bonilla@cimav.edu.mx; tania.lara@cimav.edu.mx; ²Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) esaldivar@ciqa.mx

A new, simple and robust approach to functionalize polymers hydroxyl terminated with nitroxide moieties using oxoammonium salts (Br-TEMPO) under mild conditions is addressed. A reaction mechanism is proposed. The formation of peroxidic bonds was confirmed and quantified by titration finding moderate functionalization efficiencies (~50%). Functionalized polymers were used like macroalkoxyamines to produce block copolymers (PDMS-b-PSt). ¹H-NMR and TEM analyses support our findings.

Introduction Great interest has been focused on end-functional polymers as prepolymer for the synthesis of block and graft copolymers, polymer networks, and chain-extended polymers¹. Particularly, few works² have explored the synthesis of block copolymers of polydimethylsiloxane-*block*-polystyrene (PDMS-b-PSt), or polyethyleneglycol-*block*-polystyrene (PEG-b-PSt) using prepolymer of PDMS or PEG as a macroinitiator in the presence of nitroxide radicals and styrene monomer (St). On the other hand, considerable efforts have been committed for the synthesis of this kind of block copolymers: i) some approaches involve first the chemical modification of PDMS³ or PEG⁴ with azo-initiator moieties obtaining thus a macroinitiator, in order to form PDMS-b-PSt or PEG-b-PSt in the presence of MTEMPO (4-methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) and St; ii) anionic ring-opening polymerization in combination with nitroxide chemistry have been used in the synthesis of hexamethylcyclotrisiloxane-styrene diblocks⁵; iii) The modification of a PDMS (previously synthesized by anionic polymerization) with a difunctional allyl ether⁶, derivative of a difunctional initiator developed by Hawker⁷. These macroalkoxyamines in the presence of St leads to PDMS-b-PSt, in which the growth to the PSt block was controlled by nitroxide radicals. All these efforts involve both ingenious structures and numerous synthesis pathways.

On the other hand, nitroxides are free stable radicals that in presence of the judicious choice of a counter-ion could lead to oxoammonium salts (OS). This kind of salts, are powerful, selective and nonmetallic oxidants used extensively used for the oxidation of primary and secondary alcohols to aldehydes and ketones, respectively⁸. Amines, phosphines, phenols, and anilines have also been oxidized using OS⁹. Several scientific studies using OS as oxidants have been developed until our days¹⁰ since Golubev et al.¹¹ reported for the first time the use of these salts as oxidant agents. However, we have found that not only are OS excellent oxidant agents but that, in the presence of a basis (triethylamine, Et₃N), the chemistry of oxidation radically changes towards chemistry of functionalization, which is not a trivial result. Thus, on this basis, in principle, any substrate, molecule or chemical compound containing hydroxyl groups could be functionalized with nitroxide moieties.

In summary, few strategies of synthesis have been developed in order to obtain block copolymers to PDMS-b-PSt or PEG-b-PSt, using macroinitiators containing nitroxide

moieties however, these novel approaches involves numerous synthetic pathways and sophisticated methods of purification. In this work, we show a simple, robust and general approach about to the functionalization of polymers hydroxyl terminated, (PDMS, PEG) using for first time OS (Br-TEMPO) in the presence of Et₃N in solution. The functionalization processes was carried out using only one synthetic pathway, finding modest levels of functionalization measured by titration. Notice that as far we know the OS has not been used before for this end in polymers. Also, we demonstrated the chain extension polymerizing St towards the synthesis of block copolymers (PDMS-*b*-PSt) controlling the length to the second block by the nitroxide radical.

Experimental Part. Poly(dimethylsiloxane) hydroxy terminated (PDMS-OH, Mn = 15407 Da, PDI = 2), 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl (TEMPO), carbon tetrachloride anhydrous (CCl₄), bromine, dichloromethane (CH₂Cl₂), triethylamine (Et₃N, 99.5%), deionized water, potassium iodide (KI), sodium thiosulfate, starch, sulphuric acid (H₂SO₄), styrene monomer (St, 99.9%) were purchased from Aldrich, and methanol from J. T. Baker. All the reagents were used as received except St which was distilled under vacuum before use.

Instrumentation. ¹H NMR spectroscopy was performed on a FT-NMR Jeol Eclipse 300 MHz Spectrometer at room temperature using CDCl₃. FT-IR spectra were measured with a Nexus 470 Spectrometer over 4000-400 cm⁻¹ using 34 scans and 4 cm⁻¹ of resolution. Gel permeation chromatography (GCP) was measured in an Alliance 2695 coupled to a Waters 2414 IR detector, with standard columns covering the range 1 310–3 114 000 Da, using tetrahydrofuran like eluent at a 1 mL.min⁻¹ flow rate.

Synthesis of 1-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidine Bromide (Br-T)

Synthesis of Br-T salt was reported by our group before^[12]. In a typical experiment bromine (0.032 mol) was added slowly to a solution of TEMPO (0.032 mol in 100 mL of CCl₄). A dark red solid was formed almost instantaneously and was separated from the solution by filtration. The filtrate was exhaustively washed with CCl₄. The Br-T was dried over vacuum at room temperature for 24 h. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 2.3–2.7 (m, 6H), 1.7–2.0 (s, methyl, 12H).

PDMS-OH functionalization with TEMPO using Br-T salt.

Polymers hydroxyl terminated were dissolved using a small amount of dichloromethane into a glass vial under inert atmosphere and magnetic stirring. After that, a solution of Br-TEMPO/dichloromethane was added. The functionalization reaction proceeded during 24h at 40°C. The functionalization reaction conditions are showed in Table 1.

Table 1. Functionalization of polymers hydroxyl terminated using Br-TEMPO salt. Reaction conditions

Tag	Substrate / (g)	Mn (Daltons)	-OH feasible (mol)	Br-TEMPO (mol)	Et ₃ N (mol)	CH ₂ Cl ₂ (mL)
PDMS1-T	PDMS / 10	4000	0.0050	0.015	0.026	20
PDMS2-T	PDMS / 1	500	0.0036	0.007	0.008	2.6
PEG1-T	PEG / 1	600	0.0033	0.006	0.008	2.6
PEG2-T	PEG / 1	400	0.0033	0.010	0.012	2.3

For the first experiment, 10 g (see Table 1) of liquid sample (0.00064 mol of -OH groups corresponding to 0.00032 mol of chains) of PDMS were placed in a reactor equipped with magnetic stirred in the presence of Et₃N (0.026 mol). After that, a solution of Br-T (0.015 mol / 7 ml of CH₂Cl₂) was added dropwise. The functionalization reaction proceeded at room temperature during 24 h. The functionalized polymers with TEMPO were

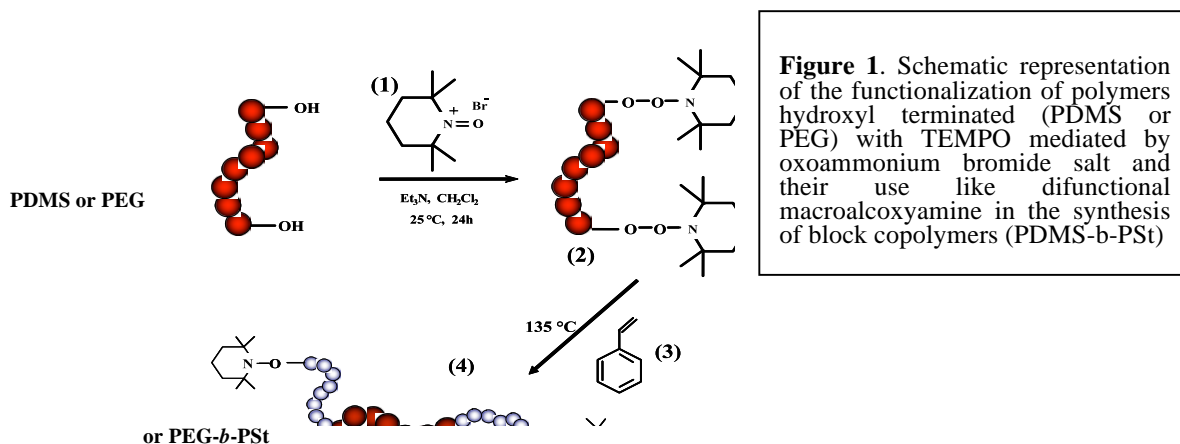
exhaustively washed with deionizer water (4 times, until the water does not present color) in order to remove the bromohydrate (HBrEt_3N) formed, which was dried and quantified. After that, the functional polymer was purified by silica gel chromatography (CH_2Cl_2) in order to remove water remains and non reacted Br-T salt. Finally, a light yellow product was recovered and dried to remove residual solvent using vacuum at room temperature for 24 h. All products were analyzed by ^1H NMR, TEM and SEM.

Peroxide groups titration

Qualitative test: 0.1 g of functionalized polymer was added at one solution of 0.1 g of KI in 5 mL of deionized water in acid media (1 drop of H_2SO_4) previously prepared in a glass baker. Instantaneously the clear solution changed to light yellow color, indicating the presence of ionide, due to the reaction between peroxide groups and KI. A control sample was prepared a similar way using PDMS, which does not present any coloration.

Quantitative test: The amount of peroxide groups per grams of sample was carried out by titration of iodine groups. 0.5 g of functional polymer was dissolved in a glass funnel in the presence of 20 mL of solution of acetic acid in chloroform (3:2) and 1 mL of saturated solution of KI under nitrogen stream under stirring during 1 min. After that, the stirring was stopped and the solution was protected to the light at room temperature during 15 min. Then, 25 mL of deionized water was added under stirring to dissolve the iodine formed in the aqueous phase. After that, five drops of solution of starch were added to the solution like indicator producing a dark color. The dark solution was titrated using a solution of sodium thiosulfate (0.01 N) until to obtain a solution colorless.

Results and Discussion. The new and simple synthetic route to obtain functionalized polymers with TEMPO moieties using Br-TEMPO salts is shown in Scheme 1.



The reaction mechanism to obtain (2) involves a nucleophilic substitution mechanism by a free-radical process. In this reaction it is proposed that the hydroxyl groups at the end-chain of the polymer are potential sites for attack by a nucleophile such as bromine. This strategy takes advantage of the inherent existence of an equilibrium in (1) between the salt and radical species (bromine and TEMPO) which has been proposed previously.¹² In this way, a bromine radical is produced from (1), which abstract a hydrogen atom from hydroxyl group to generate hydrobromic acid (HBr) and an oxygen-centered radical site¹³ at the end of the chain, which is then quickly capped by the nitroxide radical to form (2). The HBr formed

during this synthesis is trapped by Et₃N to form triethylamine hydrobromide (Et₃NHBr). In a second stage, a block copolymer is formed using (2) in the presence of St in solution (toluene) at 135°C during 48h. Figure 2 shows ¹H-NMR spectra corresponding to: A) PDMS virgin (without modification); B) PDMS-T (PDMS functionalized with TEMPO), and C) PEG virgin and PEG1-T

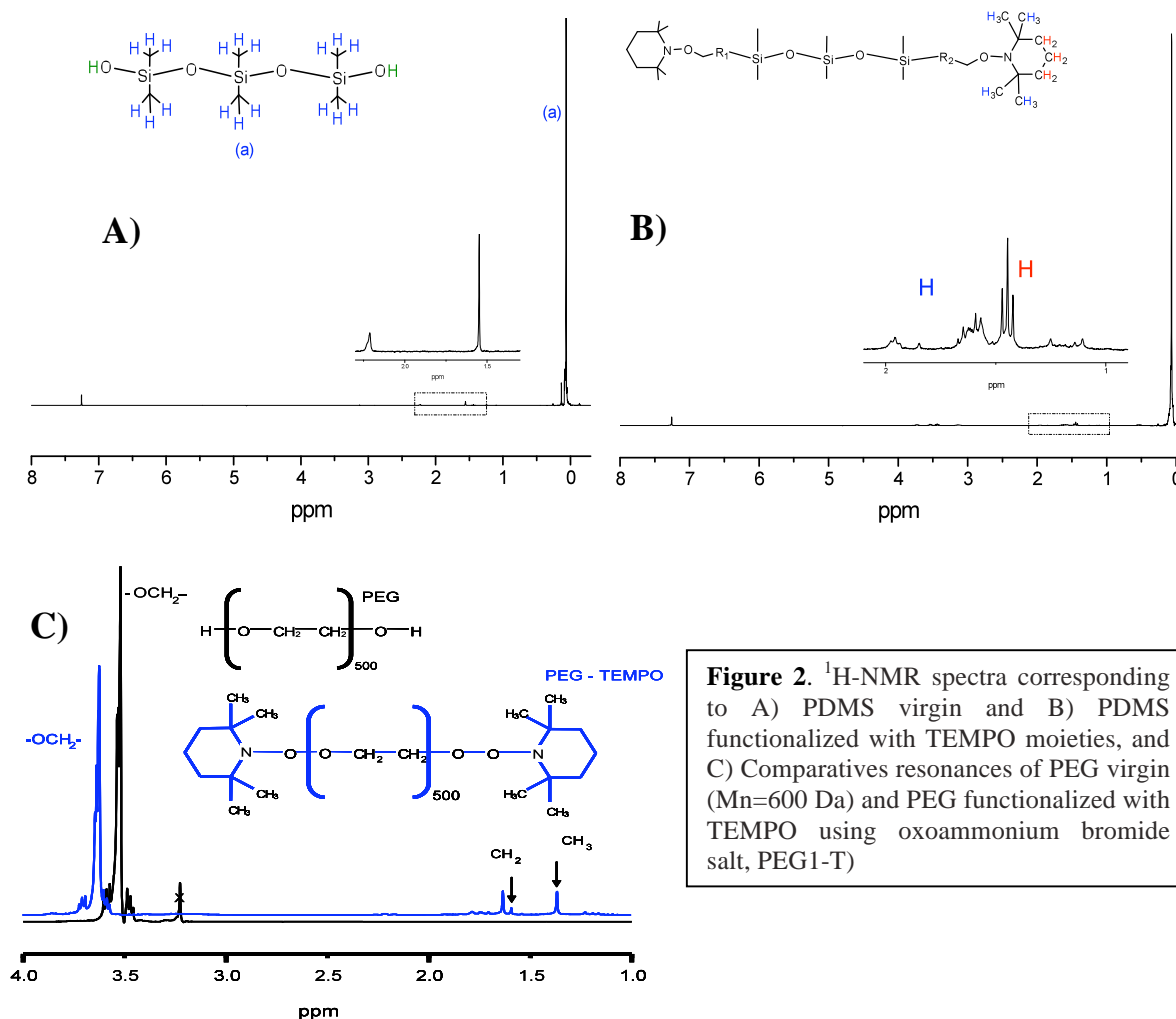
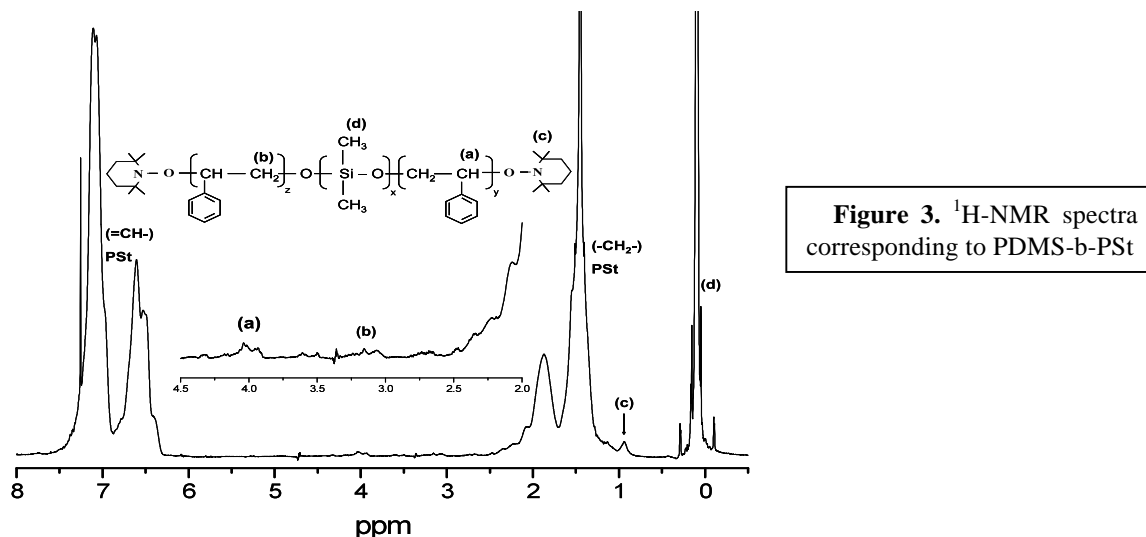


Figure 2. ¹H-NMR spectra corresponding to A) PDMS virgin and B) PDMS functionalized with TEMPO moieties, and C) Comparatives resonances of PEG virgin (Mn=600 Da) and PEG functionalized with TEMPO using oxoammonium bromide salt, PEG1-T)

Typical chemical shifts from PEG which exhibits centered resonances at 3.53 ppm attributable to two protons of -OCH₂- from PEG structure. New resonances (blue line) at 1.36 ppm and 1.63 ppm were attributed to -CH₃ and -CH₂- from TEMPO, respectively. Resonances centered at 3.62 ppm were observed and attributed to -OCH₂- from PEG-TEMPO. Notice that this resonance corresponds to the backbone from PEG and is shifted due at the presence of a new covalent bond between TEMPO and PEG. Similar chemical shifts were observed in the functionalization of PDMS with TEMPO (not showed here) using OS. The efficiencies of functionalization obtained by titration with iodine, which is selective to peroxide groups, oscillated between 35 to 50%; for all cases showed in Figure 2, the efficiency obtained by titration was nearly to 50%, which suggest that at least one -OH group per each polymeric chain was functionalized with TEMPO moieties.

Chain extension (block copolymer) was carried out to confirm our findings. In this case, we used PDMS1-T (48% efficiency of functionalization) and St dissolved in toluene. The reaction of copolymerization was carried out at 135°C during 48h under inert atmosphere. Figure 3 shows the $^1\text{H-NMR}$ spectra corresponding to block copolymer of PDMS-b-PSt



Resonances centered at 4 ppm (**a**) were attributed to the proton of the carbon where the nitroxide is attached at the PSt chain. Chemical shifts at 3.1 ppm (**b**) were attributed to $-\text{CH}_2-$ from PSt block, which are bonded to PDMS block. Resonances at 0.9 ppm (**c**) were attributed to $-\text{CH}_3$ from TEMPO. All new resonances are consistent according to the literature⁶.

TEM Analysis. Figure 4 shows TEM micrographs.

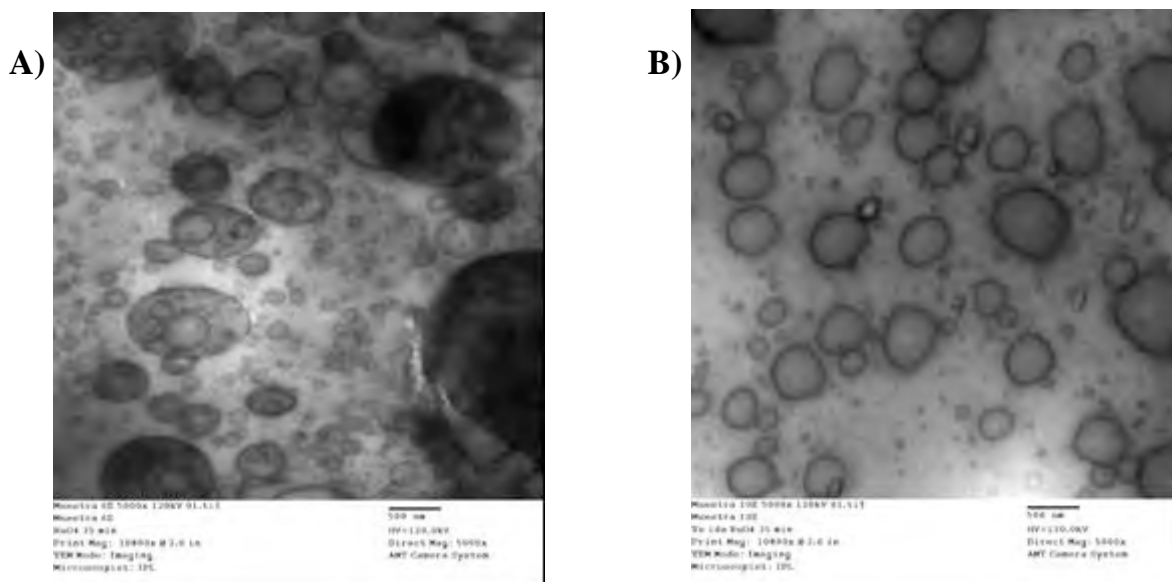


Figure 4. PDMS-*b*-PSt Vesicles. A) Sample dissolved in CHCl_3 and exposed at toluene vapors, B) Sample dissolved in CHCl_3 . All samples were staining with RuO_4 .

Block copolymer vesicles can be prepared in solution, in this case using organic solvents. Speculatively, TEM results suggest the formation of micelles or vesicles. The dark face corresponds to PSt block stained with RuO₄ and the white face corresponds to PDMS block. More detail about this analysis will be offered during the congress.

Conclusion

In summary, the use of the chemistry of oxoammonium halogen salts in the functionalization of polymers has not been reported before. In this work, for the first time, we functionalized polymers with TEMPO moieties using OS (Br-TEMPO). The results suggest that: i) the OS are strong candidates for the functionalization of polymers containing hydroxyl groups. This new approach of synthesis opens up several possibilities of potential applications in the generation of novel materials (copolymers) following a facile chemistry pathway. ii) the efficiency of functionalization was significantly improved: 1) with temperature (40°C), and 2) using 200 mol.-% of Br-TEMPO, finding modest to high efficiencies of functionalization, iii) we provide spectroscopic evidences by ¹H-NMR to the functionalization of PEG with TEMPO and was quantified the presence to the peroxidic bond by titration; iv) it was confirm by ¹H-NMR and TEM the possibility of synthesize block copolymers using OS.

Acknowledgements: Thanks are given to Dr. Alfonso González-Montiel for acquisition and fruitful discussion about the TEM micrographs.

References

- (1) (a) N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, H. Iatrou *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *189*, 1. (b) K. A. Davis, K. Matyjaszewski *Adv. Polym. Sci.* **2002**, *159*, 1
- (2) J. Nicolas J., P. Couvreur, B. Charleux *Macromolecules* **2008**, *41*, 3758.
- (3) E. Yoshida, S. Tanimoto *Macromolecules* **1997**, *30*, 4018.
- (4) (a) B. Zhao, D. Li, F. Hua, D. R. Green *Macromolecules* **2005**, *38*, 9509. (b) E. Yoshida, S. Tanimoto *Polym. J.* **2001**, *33*(3), 221
- (5) (a) Y. Miura, Y. Sakai, I. Taniguchi *Polymer* **2003**, *44*, 203. (b) Y. Miura, K. Yamaoka, A. Md Mannan *Polymer* **2006**, *47*, 510
- (6) A. M. Morgan, S. K. Pollack, K. Beshah *Macromolecules* **2002**, *35*, 4238
- (7) C. J. Hawker, J. L. Hedrick *Macromolecules* **1995**, *28*, 2993
- (8) M. V. Nora de Souza *Mini-Review in Org. Chem.* **2006**, *3*, 155
- (9) A. Nilsen, R. Braslau *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 697
- (10) M. Shibuya, M. Tomizawa Y. Iwabuchi *J. Org. Chem.* **2008**, *73*(12), 4750
- (11) V. A. Golubev, E. G. Rozantsev, M. B. Neiman *Izv Akad Nauk Gruz SSR Ser Khim* **1965**, 1927
- (12) Bonilla-Cruz J.; Lara-Ceniceros T.; Saldívar-Guerra E.; Jiménez-Regalado E. *Macromol. Rapid. Commun.* **2007**, *28*, 1397

SINTESIS DE NANOPARTICULAS DE ORO EN UN SOLO PASO, EMPLEANDO COPOLIMEROS DE BLOQUE, Y CARACTERIZACION REOLOGICA.

N. Tepale¹, A. Hernández-Segundo¹, V.V.A. Fernández², M. E. Hernández-Torres¹, D. Cruz¹, L.M. Pérez-Díaz¹, M. Sánchez-Cantú¹

¹Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla - ntepale@hotmail.com, arcesha_85@hotmail.com, marhelen1@yahoo.com.mx, dcruzgonz@yahoo.com.mx, maperez@siu.buap.mx, mscantu10@hotmail.com; ²Departamento de Ciencias Tecnológicas, Universidad de Guadalajara – vladkrm@hotmail.com

Resumen – La aplicación que en las últimas décadas han tenido los nanomateriales hace que surja el interés en estudiar la síntesis de estos materiales empleando métodos simples y versátiles. En este trabajo se reporta la síntesis de nanopartículas de oro en un solo paso, a diferentes temperaturas de reacción, usando soluciones acuosas de tetracloruro de oro hidratado $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con un copolímero de bloque (PEO-PPO-PEO), P103, como agente reductor-estabilizador. Para comprobar la formación de éstas nanoestructuras se empleó un espectrómetro, UV-Vis, y se observó el cambio en los espectros de absorción respecto a la temperatura de reacción. Los resultados obtenidos indican que la síntesis a 30°C acelera la formación de las partículas. Además se realizaron pruebas reológicas en estado transitorio y estacionario, bajo condiciones de esfuerzo controlado. Estas pruebas muestran que los nanofluidos obtenidos tienen un comportamiento newtoniano y que la viscosidad disminuye al aumentar la temperatura de medición reológica.

INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas metálicas han sido ampliamente utilizadas debido a sus propiedades a escala nanométrica^[1,2]. En las últimas décadas se han efectuado intensas investigaciones sobre la síntesis de estos materiales, con el objetivo de desarrollar métodos simples y versátiles para la preparación de nanopartículas con forma y/o tamaño selecto y controlado^[1,3-5]. Además, el uso de químicos no tóxicos, solventes menos nocivos y materiales renovables, son asuntos emergentes que ameritan una importante consideración en la preparación de estos materiales^[3]. La síntesis de nanopartículas en solución frecuentemente involucra una reducción química de los iones metálicos. En solventes orgánicos se utilizan sistemas micelares inversos para lograr la reducción química de estos iones. En soluciones acuosas se emplean agentes reductores disueltos en agua, tal reducción toma lugar en presencia de polímeros solubles en agua o surfactantes con la ayuda de agentes externos que suministran energía al sistema (calor, fotoirradiación e irradiación ultrasónica). Ambos métodos permiten controlar el tamaño y la concentración de estas partículas^[3]. Sin embargo, existen desventajas tales como: el uso de solventes orgánicos, los productos no deseados del agente reductor, los múltiples pasos requeridos, las altas temperaturas, y/o la concentración elevada de agentes protectores necesarios para alcanzar la estabilidad coloidal de las nanopartículas las cuales limitan sus aplicaciones. En un intento por atacar algunos de estos problemas, se emplea una síntesis de un solo paso usando como agente reductor-estabilizador un copolímero de bloque o Pluronic^{MR}, como se

conocen comercialmente, poli (óxido de etileno)-poli (óxido de propileno)-poli (óxido de etileno), (PEO-PPO-PEO) [3-6].

En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de nanopartículas de oro con una solución acuosa de tetracloruro de oro hidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y una solución acuosa de Pluronic P103 a diferentes temperaturas de reacción.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Las nanopartículas de oro se prepararon mezclando una solución acuosa de ácido tetracloro-áurico hidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 2×10^{-3} mol/L, con una solución acuosa de copolímero de bloque P103, 5×10^{-3} mol/L a una proporción de 1/10 respectivamente. La síntesis se llevó a cabo a diferentes temperaturas de reacción (25, 30, 35 y 38 °C) con agitación continua durante un tiempo necesario hasta completar la reacción.

La reducción de los iones AuCl_4^- (~220 nm) y la formación de las nanopartículas (~540 nm) se siguieron a través de los cambios en los espectros de absorción usando un espectrómetro UV-VIS (Perkin Elmer, Lambda 35). Las pruebas reológicas de los nanofluidos así como de la solución acuosa del Pluronic P103, se realizaron en un reómetro rotacional usando una geometría tipo cilindros de doble pared (Anton Paar, Rheolab QC) a diferentes temperaturas, bajo condiciones de esfuerzo controlado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La formación de nanopartículas se puede describir en 3 pasos principales: (1) agrupación de iones AuCl_4^- , donde el copolímero de bloque facilita la reducción de los mismos, (2) absorción del copolímero de bloque sobre la superficie de estos grupos de iones, lo que conlleva a la formación de la partícula y (3) crecimiento y estabilización coloidal de las nanopartículas de oro [4]. En la figura 1 se puede ver el aumento de la banda de absorción, centrada en ~540 nm, respecto al tiempo para una reacción a 38°C, este aumento indica la formación de las nanopartículas; note que se alcanza un estado estable aproximadamente en 75 min. Además en el inserto de la figura 1, se muestran los espectros obtenidos a ~230 nm y se observa que la intensidad de la señal disminuye, debido a la reducción química de los iones de AuCl_4^- .

La figura 2 muestra la absorbancia (~540 nm) en función del tiempo para las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas de reacción; aquí se observa que la temperatura tiene un efecto en la formación de las nanopartículas. Note que las muestras preparadas por arriba de los 30°C alcanzan en menor tiempo su valor máximo de absorbancia. Cabe destacar que la reacción a 30°C llega a un punto máximo en la absorbancia en menor tiempo.

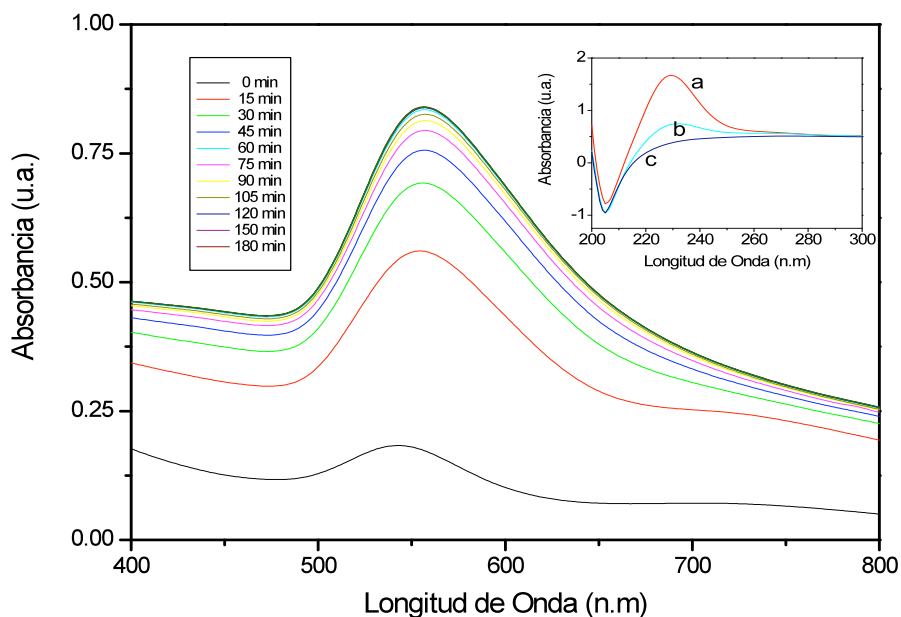


Figura 1. Absorbancia vs. Longitud de onda para la solución acuosa de pluronic P103 con $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sintetizada a 38°C . En el inserto se muestran los espectros de absorción a 230 nm. A esta longitud de onda se aprecia la reducción de los iones a: a) 15 min, b) 60 min y c) 120 min.

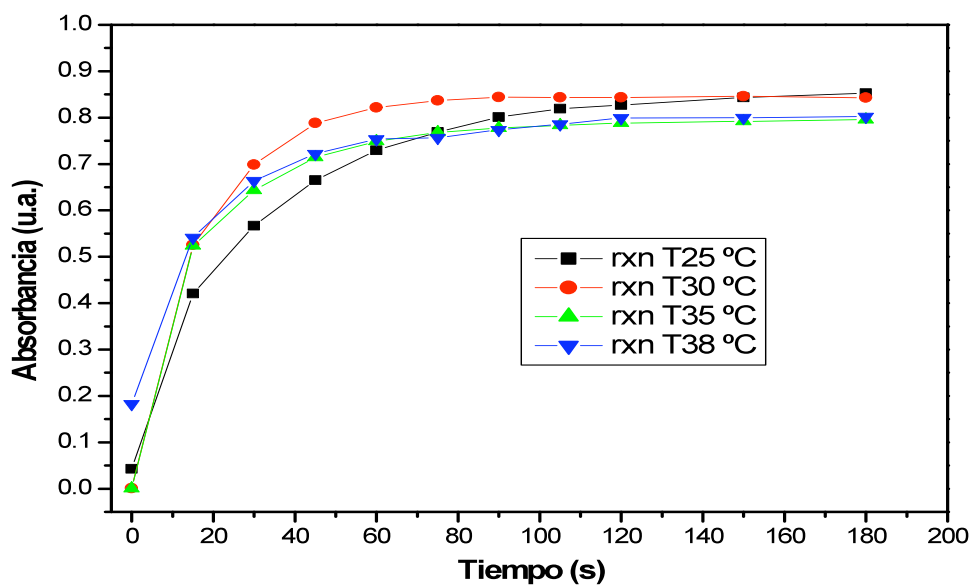


Figura 2. Absorbancia en función del tiempo para las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas de reacción

Por otra parte se hicieron pruebas reológicas en estado transitorio y estacionario bajo condiciones de esfuerzo controlado. La figura 3 muestra la viscosidad y el esfuerzo en función de la velocidad de corte del nanofluido sintetizado a 38°C . Observe que todas las muestras presentan

un comportamiento newtoniano (su viscosidad no cambia al aumentar la velocidad de corte) y que su viscosidad disminuye al aumentar la temperatura de medición en el reómetro. Este mismo fenómeno ocurre para la solución del copolímero de bloque P103 y para las muestras sintetizadas a 25°C, 30°C y 35°C (no mostradas en este texto). La figura 4 resume el comportamiento reológico de las nanopartículas de oro sintetizadas a diferentes temperaturas de reacción y medidas a diferentes temperaturas en el reómetro. En esta grafica se puede observar que la viscosidad, de la solución acuosa que contiene al copolimero de bloque P103, disminuye de manera lineal al aumentar la temperatura de medición del reómetro; un comportamiento similar presentan las nanoparticulas de oro sintetizadas a 25°C. Al aumentar la temperatura de preparación de estos materiales (30, 35 y 38°C) se puede observar un cambio en la pendiente a 30°C (temperatura de medición del reómetro) debido probablemente a un cambio estructural de los nanomateriales. Note que a 35 y 38°C la viscosidad no disminuye de manera importante. Cabe señalar que las nanoparticulas sintetizadas a 38°C presentan un aumento en su viscosidad cuando el reómetro trabaja a 38°C.

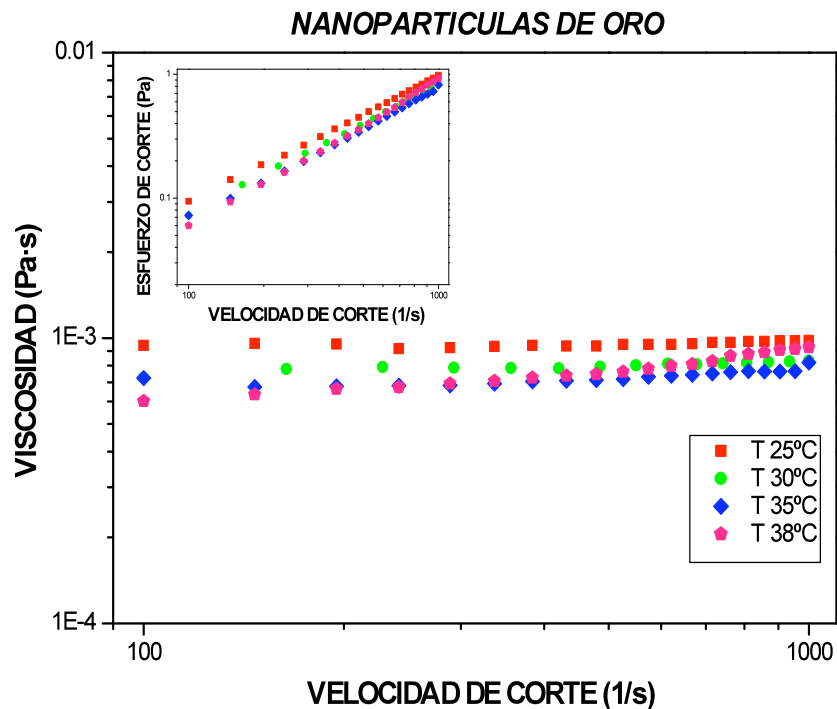


Figura 3. Viscosidad vs. Velocidad de corte a diferentes temperaturas de prueba en el reómetro, en los fluidos que contienen nanopartículas de oro.

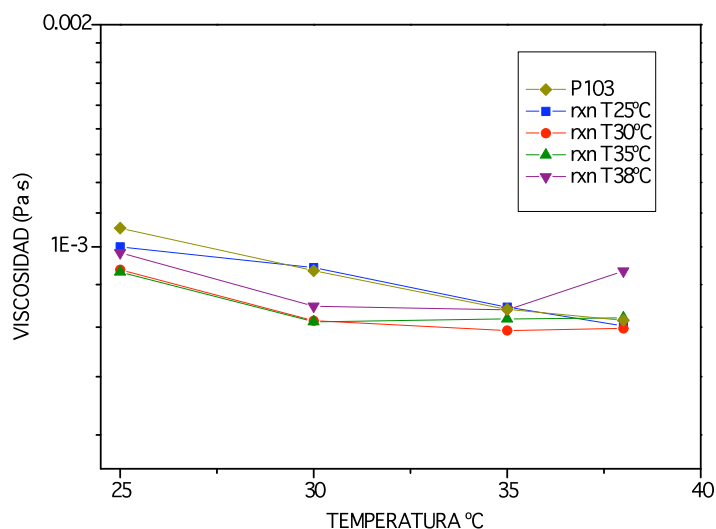


Figura 4. Viscosidad vs. Temperatura de prueba en el reómetro, en las diferentes muestras de nanopartículas de oro y Pluronic P103.

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar nanopartículas de oro, a diferentes temperaturas, empleando un copolímero de bloque como agente reductor y estabilizador. La formación de éstos nanomateriales se logró en menor tiempo conforme se aumentaba la temperatura de reacción. Los resultados muestran que las nanopartículas sintetizadas a 30°C se formaron en menor tiempo manteniendo una absorbancia máxima de 0.82 u.a. Por otra parte, las mediciones reológicas reportan de manera general que el copolímero P103 (al 5×10^{-3} mol/L) y los nanofluidos tienen un comportamiento newtoniano independientemente de la temperatura de reacción y de la temperatura de medición del reómetro. Además se observó que al aumentar la temperatura de medición en el reómetro, la viscosidad disminuyó.

Agradecimientos

Este trabajo se realizó gracias al apoyo otorgado por la Secretaría de Educación Pública PROMEP/103.5/08/5234

REFERENCIAS

- [1] C. P. Pool Jr., F. J. Owens. *Introduction to Nanotechnology*. Ed.; Jhon Wiley, 2003.
- [2] K. Prashant ; Kyeong Seok Lee; I. H. El-Sayed; A. Mostafa *J. Phys. Chem. B* 2006, *110*, 7238-7248
- [3] T Sakai and P Alexandridis. *Langmuir*, 2004, *220*, 8426-8430.
- [4] T Sakai and P Alexandridis. *Langmuir*, 2005, *109*, 7766-7777.
- [5] T Sakai and P Alexandridis. *Langmuir*, 2005, *21*, 8019-8025.
- [6] V. V. A Fernández; J.F.A. Soltero; J.E. Puig; Y. Rharbi. *J. Phys. Chem. B* 2009, *113*, 10, 3015-3023.

SÍNTESIS DE HIDROGELES DE ÁCIDO ACRÍLICO-ACRILAMIDA-AMPS COMO CAPTADORES DE METALES PESADOS EN SOLUCIÓN.

Hernández Olmos S.L. ^(a) Orozco-Guareño E. ^{* (a)}, Gómez Salazar S. ^(b), y Mendizabal Mijares E. ^(a)

^(a) Laboratorio de Físicoquímica del Departamento de Química del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías de la Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino García Barragán 1451, Guadalajara, Jal. 44430, MEXICO.

^(b) Departamento de Ingeniería Química del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías de la Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino García Barragán 1451, Guadalajara, Jal. 44430, MEXICO.

*Autor para correspondencia: eulogio_orozco@megared.net.mx, euguareno@yahoo.com.mx,

Los hidrogeles basados en monómeros acrílicos exhiben combinaciones interesantes en cuanto a sus propiedades de hinchamiento y su capacidad para quelar a ciertos metales. Estas propiedades dependen de variables tales como el tipo y cantidad de monómero utilizado en la síntesis del hidrogel. Los responsables de la quelación del ion metálico son ciertos grupos funcionales que colocados a lo largo de la red polimérica puedan interactuar con ellos. Los grupos hidrofílicos, dependiendo de sus propiedades químicas, son capaces de atrapar iones tales como Cu(II), Pb(II), Ni(II) e incluso Co(II).

En este trabajo fueron sintetizados hidrogeles con tres monómeros acrílicos, como son la acrilamida (AM), el ácido acrílico (AA), y el ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (AMPS). El primero proporciona a la cadena del polímero formado, una gran cantidad de grupos amida, el segundo carbonilos e hidroxilos y el tercero, grupos sulfónicos. Se usaron diferentes relaciones en masa de dichos monómeros para evaluar la dependencia de la cantidad de monómero utilizado, siendo en porcentaje masa de cada uno de 25-25-50, 50-25-25, 25-50-25. Estos terpolímeros fueron entrecruzados con etilen glicol dimetacrilato (EGDM) mediante polimerización en solución de radicales libres. De este agente entrecruzante y con el propósito de evaluar tanto su poder de hinchamiento y la capacidad de quelación de metales se utilizaron 1 y 5 % masa en base a la cantidad total de monómeros. Los hidrogeles fueron molidos y tamizados para obtener granulos con entre 0.21 y 1.19 mm. Se evaluó la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles en función del tiempo mediante un método gravimétrico y se determinó la captación de metal en un soluciones de 1000 ppm de Cu(II), Pb(II), Ni(II).

Introducción

En los últimos años, los problemas de contaminación han adquirido tal magnitud y diversidad, que la sociedad ha tomado cada vez mayor conciencia de los riesgos y afectaciones. Uno de estos problemas que va en crecimiento, es la contaminación del agua por metales pesados, el cual es consecuencia del incremento en la producción y en el número de industrias, tales como: las metalúrgicas, las químicas, las papeleras, las alimenticias, las del ramo electrónico, etc. [Jiménez, 2001]. En las descargas de estos tipos de industrias, se pueden encontrar iones metálicos, tales como: mercurio, cromo, cadmio, plomo, níquel, cobre, etc., en concentraciones por encima de los límites permisibles. La reducción de estos contaminantes, para que se encuentren en concentraciones adecuadas en las aguas de desecho, es un desafío importante, y ha recibido mucha atención debido a la toxicidad de los iones metálicos [Pratish, et al., 2007; Bessbousse, et al., 2007]. La Organización Mundial de la Salud (WHO, World Health Organization, por sus siglas en

Inglés), recomienda que las concentraciones de metales pesados tales como plomo, níquel, cobre y cadmio, se encuantren por abajo de 2.0 mg/L en agua potable [WHO, 2006].

Existen diferentes métodos para la extracción de iones de metales pesados de aguas residuales, donde se pueden mencionar los procesos que involucran al carbón activado, a las resinas de intercambio iónico, la precipitación de complejos químicos, las técnicas de osmosis inversa, la electrodeposición, y la extracción por solventes. Estas técnicas cumplen con el objetivo de remover iones metálicos de los cuerpos de agua, pero pueden tener ciertos inconvenientes, tales como: el no ser reutilizables (p. ej. precipitación, extracción con solventes), tener costos altos (p. ej. extracción con solventes), generación de productos tóxicos (p. ej. precipitación) y, que no son adecuados para trabajar con concentraciones bajas (p. ej. Precipitación, electrodeposición) [Shawky et al., 2006a; Bajpai & Johnson, 2007; El-Hag et al., 2003]. Por ello, está latente la necesidad de idear nuevos materiales y tecnologías con el afán de mejorar la capacidad de captación de iones metálicos y, así reducir los costos. De los materiales que han sido catalogados como aptos para la remediación de cuerpos de agua contaminados por iones metálicos, son los hidrogeles, ya que poseen características de reutilización, buen comportamiento en el medio ambiente, y rentabilidad [Pratish et al., 2007; Bajpai & Johnson, 2007; Katime & Rodríguez, 2001; Şolpan & Güven, 2005].

Los hidrogeles son materiales poliméricos que contienen grupos funcionales hidrofílicos, tales como: -OH, -COOH, -CONH₂, y -SO₃H [Mark, 2003; Katime et al., 2003; Blanco et al., 2007]. Es bien conocido que el tipo de monómeros y el grado de entrecruzamiento determinan las propiedades de hinchamiento del hidrogel y su aplicabilidad [Blanco et al., 2007]. En la captación de iones metálicos en soluciones acuosas, se pueden mencionar las siguientes investigaciones: poli(acrilamida-co-acrilato de sodio) para remover níquel(II) [Bajpai & Johnson, 2007], poli(ácido acrílico-co-ácido itaconico) para remover cobre(II) y zinc (II) [Katime & Rodriguez, 2001], poli(acrilamida-co-ácido maleico) para remover cobre(II) y plomo(II) [Kasgoz et al., 2006], poli(vinilpirrolidona-co-metilacrilato) para remover cobre(II), cadmio(II) y níquel(II) [Essawy & Ibrahim, 2004]. En estas investigaciones se ha visto la importancia de los grupos funcionales en las cadenas poliméricas, ya que son los responsables de la captación de los iones metálicos. Por lo anteriormente expuesto, en este trabajo se usan monómeros acrílicos para obtener terpolímeros que funcionen como removedores de ciertos iones metálicos.

Sección Experimental

Para la síntesis de los hidrogeles se utilizó acrilamida (AM) marca BioRad con una pureza de 99.9%, ácido acrílico anhidro (AA) de Fluka con una pureza del 98%, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (AMPS) marca sigma-aldrich con 99% de pureza y etilen glicol dimetacrilato como entrecruzante de sigma-aldrich con una pureza de 98%. Se utilizó persulfato de potasio (grado analítico) de la compañía Caledon y bisulfito de amonio (grado analítico) de la compañía Fermont como iniciadores de la reacción de polimerización. También se utilizó hidróxido de potasio (grado analítico) de la compañía

Almacén de drogas La Paz, y agua bidestilada para la síntesis de los hidrogeles. Por otra parte, para llevar a cabo los experimentos de captación de iones metálicos por los hidrogeles, se utilizó sulfato de cobre pentahidratado, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NiSO_4 , y PbSO_4 , todos de la compañía Sigma-Aldrich con grados de pureza mayor al 98 %.

Se sintetizaron series de hidrogeles terpolímeros con AA-AMPS-AM con diferentes relaciones monoméricas (1:1:1, 1.5:1:1, y 1:1:1.5) mediante polimerización en solución usando etilén glicol dimetacrilato (EGDMA) como entrecruzante, procedimiento similar utilizado en trabajos anteriores [Orozco-Guareño et.al., 2008]. Los porcentajes de agente entrecruzante utilizados fueron 1 y 5% en peso en base a los monómeros. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en reactores de vidrio para obtener placas de hidrogel. En un experimento típico de síntesis, se preparó una solución acuosa con las cantidades requeridas de los tres monómeros y entrecruzante. La mezcla se colocó en un recipiente de vidrio, donde fue neutralizada gota a gota, con una solución de hidróxido de potasio al 50% en peso de concentración. La polimerización se llevó a cabo agregando a la mezcla 3 mL de solución acuosa de persulfato de potasio (0.148 M $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) y 3 mL de solución acuosa de bisulfito de amonio (0.124 M NH_4HSO_3), y se colocó en un baño de temperatura controlada (LAUDA modelo E100) a una temperatura de 40°C por 120 min. Al término de este tiempo, se retiró del baño el hidrogel para cortarlo en pequeños trozos. Después, el material cortado se llevó a una estufa a 40°C (Lab-line modelo squaroid) hasta obtener xerogeles. Una vez sintetizados todos los hidrogeles, estos fueron molidos y tamizados para obtener un tamaño de partícula de 0.84 mm, el cual será utilizado en contacto con las soluciones acuosas de metales. Este tamaño de partícula reduce la resistencia a la transferencia de masa y optimiza la captación del metal.

Cierta masa del hidrogel es colocada en soluciones de 1000 ppm del respectivo metal. Se dejaron en contacto y en agitación continua por un tiempo de 2 horas. Transcurrido este tiempo la muestra se filtró, para posteriormente llevarla de nuevo a una estufa de vacío a una temperatura de 50 °C y se dejó durante varios días hasta que la muestra quedó completamente seca. Se pesó la muestra y la masa captada de metal se obtuvo por diferencia de pesos.

Resultados y discusión

Para evaluar gravimétricamente la cantidad de metal captado, es necesario primero, determinar el hinchamiento de los hidrogeles en agua pura. En la figura 1, se pueden observar los resultados del hinchamiento en agua para todos los hidrogeles sintetizados. Es importante notar que el material más hidrofílico fue el que contiene 1% de EGDMA con una relación equimolar de los tres monómeros, seguido de aquel material que contiene el mismo porcentaje de agente entrecruzante, pero con un

exceso de ácido acrílico (1.5:1:1, AA-AMPS-AM), siendo respectivamente, de 29,000 % y 21,000 % el hinchamiento máximo alcanzado. En la misma figura también es importante resaltar, que la ventana de hinchamiento para todos los materiales obtenidos, se encuentra desde 5,000 %, hasta 29,000 %, lo que proporciona una variedad amplia para las aplicaciones de estos nuevos materiales. En estos sistemas, aunque puede decirse que es un parámetro trivial, los materiales con mayor cantidad de entrecruzante, presentan un hinchamiento menor. La caracterización del hinchamiento de hidrogeles es crucial para la determinación de la cantidad de metal pesado captado, ya que lo reportado en este trabajo se realizó gravimétricamente al poner en contacto directo, el material con una solución de 1000 ppm del metal en cuestión por dos horas. A este tiempo, el hinchamiento en agua corresponde a 2800 % para el hidrogel entrecruzado con 1 % y de 2900 % a 5 % para la muestra equimolar 1:1:1. Se debe notar que para los materiales con exceso de acrilamida (1:1:1.5) el hinchamiento disminuye. Este fenómeno también es característico de estos sistemas, es decir, al aumentar el contenido de grupos amidas en la cadena polimérica, el hinchamiento en agua disminuye.

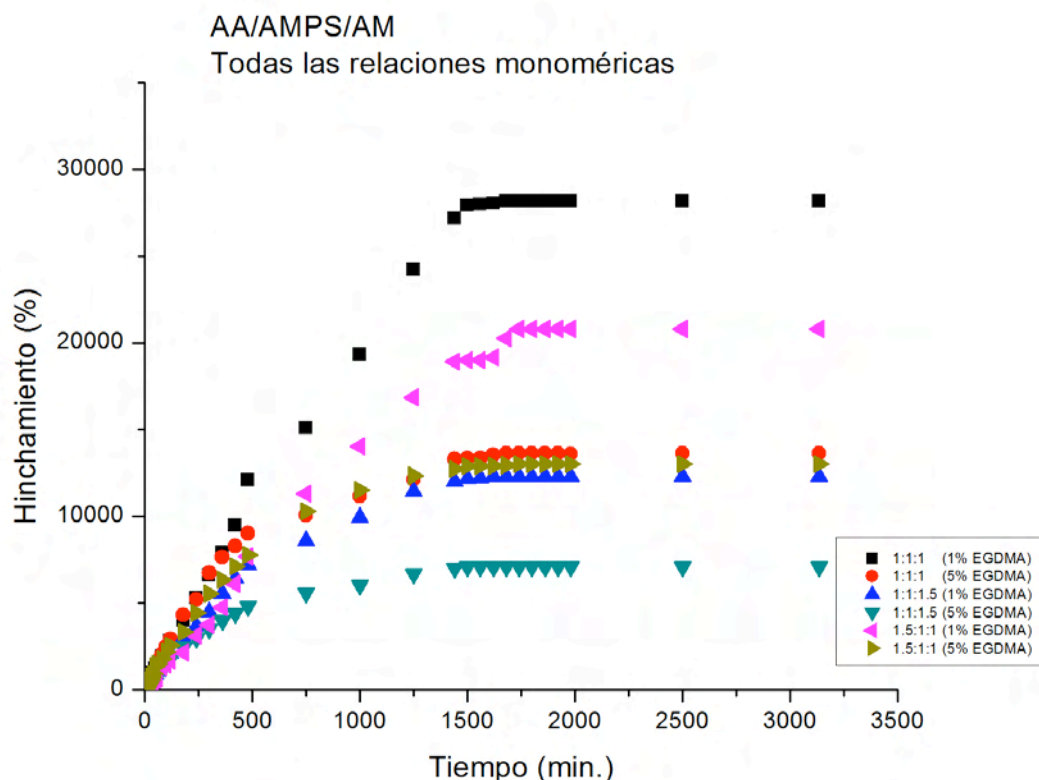


Figura 1. Porcentajes de hinchamiento en agua como solvente, para los terpolímeros AA-AMPS-AM.

Por otra parte, la tabla 1 ilustra los resultados de la captación de metal, usando un método gravimétrico. En dicho esquema, la masa reportada como inicial

corresponde a la de los materiales completamente secos (Xerogeles). La masa captada de los diferentes metales es la cantidad del ion que fue captado en 2 horas utilizando una solución acuosa de 1000 ppm del metal. Este dato reportado fue obtenido al restar la cantidad de agua que acompaña a la solución, que ya ha sido determinada previamente en las pruebas de hinchamiento en agua. La última columna muestra el porcentaje del metal captado. Esos resultados demuestran que para el ion plomo, el mejor material es el de la relación monomérica equimolar de los monómeros acrílicos y que fue entrecruzada con el 5 % de EGDM, aunque también se presenta una buena captación de plomo para la muestra con mayor cantidad ácido acrílico, monómero que proporciona grupos carboxilatos a la cadena principal y que están relacionados con la captación del ion plúmbico. Para el ion níquel, la mejor captación se obtuvo para los hidrogeles con cantidades equimolares de los tres monómeros tanto para el uno como para el cinco por ciento. Llama la atención que para las otras relaciones del hidrogel, la captación baja de forma significativa, bajando hasta el 7 %. Por último, la captación del ion cúprico fue la que resultó más exitosa, ya la masa atrapada por el hidrogel resultó estar entre el 70 y el 90 por ciento. Es importante mencionar que todos los datos obtenidos son preliminares y que todos estos resultados se deben corroborar y analizar mediante otras técnicas de caracterización más especiales para estudiar a fondo el fenómeno de la captación de metal. En la tabla, los asteriscos corresponden las muestras que no fue posible caracterizar, principalmente por la disolución del polímero.

Tabla 1. Captación de cobre por muestras de hidrogeles sintetizados a diferentes condiciones de reacción.

MUESTRA AA:AMPS:AM	masa inicial sin plomo	masa captada de plomo	masa de metal captado %
1:1:1- 1%	0,3510	0,1348	34,15
1:1:1 -5%	0,2631	0,2220	84,38
1.5:1:1- 1%	0,3214	0,0694	21,59
1.5:1:1 -5%	0,3003	0,1879	62,57
1:1:1.5 -1%	***** *	***** *	
1:1:1.5 -5%	0,3140	0,0816	25,99
MUESTRA AA:AMPS:AM	masa inicial sin níquel	masa captada de níquel	masa de metal captado %
1:1:1- 1%	0,3267	0,2586	79,16
1:1:1- 5%	0,2835	0,1701	60,00
1.5:1:1-1%	0,3388	0,0236	6,97

1.5:1:1-5%	0,3228	0,0217	6,72
1:1:1.5 -1%	*****	*****	
1:1:1.5 -5%	0,3789	0,0977	25,79
MUESTRA AA:AMPS:AM	masa inicial sin cobre	masa captada de cobre	masa de metal captado %
1:1:1 -1%	0,1008	0,0714	70,83
1:1:1 -5%	0,1004	0,0817	81,37
1.5:1:1- 1%	0,0928	0,0840	90,52
1.5:1:1 -5%	0,1005	0,0856	85,17
1:1:1.5 -1%	0,1031	*****	
1:1:1.5- 5%	0,1013	0,0908	89,63

Conclusiones

Se sintetizaron terpolímeros de ácido acrílico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico y acrilamida usando tres relaciones molares que proporcionan grupos funcionales carboxilatos (de ácido acrílico) grupos amida (de la acrilamida) y grupos sulfónicos (ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico), los cuales fueron capaces de interactuar con iones de metales pesados en solución acuosa. La mejor interacción se encontró para el ion cúprico, independientemente de la relación entre los tres monómeros. Para el ion plúmbico, la relación equimolar funcionó mejor. En estudios proyectados se analizará mejor la química del complejo polímero-metal y se estudiarán otras variables que influyen en el proceso de captación para poder comparar realmente la cantidad de metal atrapado por el hidrogel.

Referencias.

Blanco, M. D., Olmo, R. M., & Teijón, J. M. 2007. Encyclopedia of Pharmaceutical Technology. Vol. 1, Hydrogels (pp. 2021-2039), E. U. A., Editor: James Swarbrick. 3^a Ed.

El-Hag, A. A., Shawky, H.A., Abd El Rehim, H.A., & Hegazy, E.A. 2003. Synthesis and characterization of PVP/AAc copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution, *European Polymer Journal*, 39, 2337–2344.

Essawy, H. A. & Ibrahim H. S. 2004. Synthesis and characterization of poly(vinylpyrrolidone-co-methylacrylate) hydrogel for removal and recovery of heavy metal ions from wastewater, *Reactive & Functional Polymers*, 61, 421–432.

Jiménez, B. E. 2001. La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada. Cap. 1 Introducción (pp. 29-31), México, Editor: Limusa.

Kasgöz, H., Kaşgöz, A., Şahin, Ü., Temelli, T. Y., & Bayat, C. 2006. Hydrogels with Acid Groups for Removal of Copper(II) and Lead(II) Ions, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45(1), 117 - 124

Katime, I. & Rodríguez, E. 2001. Absorption of metal ions and swelling properties of poly(acrylic acid-co itaconic acid) hydrogels, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 38(5), 543–558.

Katime, I., Katime, O., y Katime, D. 2003. Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares, síntesis, propiedades y aplicaciones. País Vasco, Editor: Universidad del País Vasco.

Pratish, V. D., Patel, M. P., & Patel, R. G. 2007. Copper and Nickel Removal from Aqueous Solutions Using New Chelating Poly[Acrylamide/N-vinyl pyrrolidone/3-(2-hydroxyethyl carbamoyl)acrylic acid] Hydrogels, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 44(7), 769 – 777

Shawky, H. A., El-Hag Ali, A., & El-Sheikh, R. A. 2006a. Characterization and Adsorption Properties of the Chelating Hydrogels Derived from Natural Materials for Possible Use in the Improvement of Groundwater Quality, *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 2904–2912.

Shawky, H. A., El-Sayed, M. H., El-Hag Ali, A., & Abdel Mottaled, M. S. 2006b. Treatment of Polluted Water Resources Using Reactive Polymeric Hydrogel, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 3966-3973.

Solpan, D., & Güven, O. 2005. Adsorption of Uranyl Ions into Poly(Acrylamide-co-Acrylic Acid) Hydrogels Prepared by Gamma Irradiation, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 42(4), 485–494.

WHO 2006, World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality: incorporating first addendum. Vol. 1, Recommendations. 3rd ed, ISBN 9241546964, Geneva: World Health Organization.

ESTUDIO TÉRMICO-MECÁNICO DE NANOCOMPUESTOS DE POLI(ETILENO-CO-ÁCIDO ACRÍLICO) Y NANOTUBOS DE CARBONO

V. H. Antolín Cerón¹, S. Gomes Salazar¹, V. Soto², S. M. Nuño Donlucas^{1*}

¹Departamento de Ingeniería Química, ²Departamento de Química, Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería (CUCEI), *gigio@cencar.udg.mx, Blvd. Marcelino García Barragán # 1451. Col. Olímpica. C.P. 44430. Guadalajara Jalisco México. Tel. (33)1378 5900, ext.7538.

En este trabajo se hace un estudio termo-mecánico de nanocompuestos que contienen nanotubos de carbono (CNTs) y una matriz polimérica de poli(ϵ -caprolactona) (PCL) que es un polímero biodegradable y semi-cristalino. Los CNTs se sintetizaron por la técnica de deposición química en fase vapor (CVD) y se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier. La matriz polimérica se obtuvo al polimerizar ϵ -caprolactona por la técnica de polimerización por apertura de anillo (ROP), utilizando un catalizador de octanato estannoso y octanol como iniciador. Los CNTs fueron purificados con vapor de agua sobrecalentado a baja presión o con una solución de ácido nítrico 7 M. Posteriormente, se funcionalizaron por medio de una reacción química para insertar grupos químicos carboxílicos o isocianatos en sus paredes. Los CNTs funcionalizados se usaron para preparar nanocompuestos polimerizando la ϵ -caprolactona *in situ* en presencia de los CNTs. Pruebas de tracción de los nanocompuestos obtenidos mostraron que su resistencia es mayor a la de la PCL pura. Estos resultados indican que los CNTs son un reforzante eficaz de la poli(ϵ -caprolactona).

Introducción

El uso de materiales nanoestructurados como agentes reforzantes de una matriz polimérica produce como resultado un nanocompuesto en el que el área de contacto entre los dos componentes es muy grande. Esto origina que la interacción entre matriz y agente reforzante se lleve a cabo a través de superficies muy grandes. Una área de interacción muy grande entre el relleno y la matriz, hace posible el desarrollo de propiedades excepcionales como mayor resistencia al calor, un módulo de Young alto, buena estabilidad dimensional y propiedades de barrera excepcionales. La elección del método para preparar nanocompuestos depende de las propiedades de la matriz y del relleno, además del grado de dispersión que se desee alcanzar. El grado de dispersión del relleno depende en gran medida de las condiciones en las que se prepare el nanocompuesto. Existen diversas formas de preparar nanocompuestos. En general se pueden dividir en dos grandes grupos: (i) polimerización *in situ* que produce comúnmente un nanocompuesto con una unión química entre el agente reforzante y el polímero de la matriz al mismo tiempo en que se desarrolla la polimerización de dicha matriz y (ii) mezclado físico de los componentes del material compuesto. Los nanotubos de carbono (CNTs), en comparación con otros materiales comerciales, han despertado en años recientes, enormes expectativas tecnológicas ya que tienen extraordinarias propiedades, tales como mejores propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, magnéticas, ópticas y, de acuerdo a la topología de sus capas terminales, pueden ser de naturaleza metálica o semiconductor. Estas propiedades hacen posible su aprovechamiento en industrias como la aeroespacial, ya que hacen posible la fabricación de materiales con un alto desempeño termo-mecánico a menor peso.

Los CNTs fueron aislados por primera vez por Iijima en 1991, quien los descubrió durante un experimento relacionado con la síntesis de los fullerenos¹. La preparación de los nanotubos de carbono se puede llevar a cabo por diversas técnicas. Entre las más usadas están: (i) por descarga de arco eléctrico², (ii) por ablación con laser³, (iii) por descomposición catalítica de un compuesto de carbono sobre una superficie metálica⁴ denominada también deposición química de vapor (CVD), etc. En comparación con las demás técnicas mencionadas, la deposición química en fase vapor (CVD) es uno de los métodos más versátiles, eficientes y sencillos para la síntesis de CNTs, y dependiendo del tipo de catalizador, producen tanto nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs) como de pared sencilla (SWNTs). Además, es el único método que puede ser llevado a cabo a nivel industrial.

La mejora en las propiedades de los nanocompuestos que contienen CNTs depende también del tratamiento al que estos se sometan antes de incorporarlos a la matriz. El reto es evitar o disminuir su tendencia a formar agregados y a segregarse de la matriz. En este sentido, es deseable la purificación de los CNTs previa a su adición a dicha matriz. La purificación hace posible eliminar las impurezas creadas en la síntesis, las cuales consisten en partículas metálicas de catalizador, carbón amorfo y partículas gráficas. Un gran número de métodos de purificación han sido reportados en la literatura. Entre los más destacados están: el reflujo con ácido nítrico que es el tratamiento más empleado⁵, la oxidación en fase gaseosa⁶, la microfiltración⁷ y el tratamiento hidrotérmico⁸. Algunos de estos métodos son destructivos ya que dañan la estructura de la última capa de los nanotubos de carbono.

Por otra parte, la funcionalización química de los CNTs abre la posibilidad de promover una mejor interacción con una matriz polimérica. En tal caso, la dispersión de los CNTs estaría relacionada con la realización de reacciones químicas entre los CNTs y la matriz. La modificación química de los CNTs se puede realizar tanto para los MWCNTs como para los SWCNTs.

Por sus excelentes propiedades, los CNTs son excelentes candidatos como aditivos para la preparación de nanocompuestos en los que la matriz polimérica sea un polímero semicristalino y biodegradable como lo es la poli(ϵ -caprolactona).

Sección Experimental

Los nanotubos de carbono se sintetizaron por deposición química de vapor (CVD) utilizando etanol como fuente de carbono, un soporte de alúmina, un catalizador de nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), un flujo de 120 ml min^{-1} de argón y trabajando a una temperatura de $720 \text{ }^\circ\text{C}$.

La purificación se realizó siguiendo dos métodos: (i) con vapor sobrecalentado a una temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ o por (ii) adición de ácido nítrico. Para la purificación con vapor, los CNTs se colocaron en una malla de acero y se introdujeron en un tubo de cuarzo, al que les ajustó un serpentín sobre el que se dispusieron dos quemadores externos para elevar la temperatura. Al tubo de cuarzo se le adaptó una línea de vapor sobrecalentado a $130 \text{ }^\circ\text{C}$, el cual fue calentado hasta $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por el calor aportado por los quemadores. De esta forma se oxidó el carbono elemental con el vapor de agua produciendo monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno.⁹ Para la oxidación con ácido nítrico, los CNTs se depositaron en un equipo soxhlet al que se le adicionó una solución de 7 M de ácido nítrico y la mezcla se mantuvo a reflujo durante 6 horas.

La funcionalización de los CNTs se llevó a cabo a través de dos rutas químicas para insertar: (i) grupos ácido (COOH) o (ii) grupos isocianato (NCO). Para incorporar los grupos ácido, 1 g de CNTs se trataron con 150 mL de una solución de ácido nítrico 7 M en un equipo soxhlet y se mantuvieron a reflujo durante 6 horas. Estos CNTs funcionalizados (CNTs- COOH) se recuperaron por filtración y se secaron a temperatura ambiente. Por otra parte, para insertar los grupos isocianato,

a 1 g de CNTs que ya contenían grupos ácido se les agregó 2 milimoles de diisocianato de tolueno (TDI) disueltos en 30 mL de cloroformo. La mezcla se agitó durante dos horas a temperatura ambiente. Posteriormente se filtró y secó este segundo grupo de CNTs funcionalizados (CNTs-NCO). Antes de aprovechar los CNTs funcionalizados fueron lavados para eliminar reactivos residuales. Así los CNTs-COOH se lavaron con agua bidestilada y los CNTs-NCO con cloroformo. Una vez lavados, se secaron y se mantuvieron en una recipiente seco a temperatura ambiente.

Los nanocompuestos se prepararon polimerizando ϵ -caprolactona *in situ*, en presencia de los CNTs funcionalizados (1 % en peso de CNTs-COOH o CNTs-NCO) (esto es 0.1 g de CNTs) respecto al peso de monómero (10 g), usando 0.02 g de octanato estannoso como catalizador y 0.033 g de octanol como iniciador.

Resultados y Discusión

Nanotubos de carbono

A las condiciones a las que se desarrolló la síntesis de los CNTs por la técnica de CVD en este trabajo se obtuvieron MWNTs (confirmados por HRTEM). En la figura 1 se muestra una micrografía obtenida por microscopia electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM) en la que se aprecian MWNTs “crudos” esto es sin purificar ni funcionalizar.

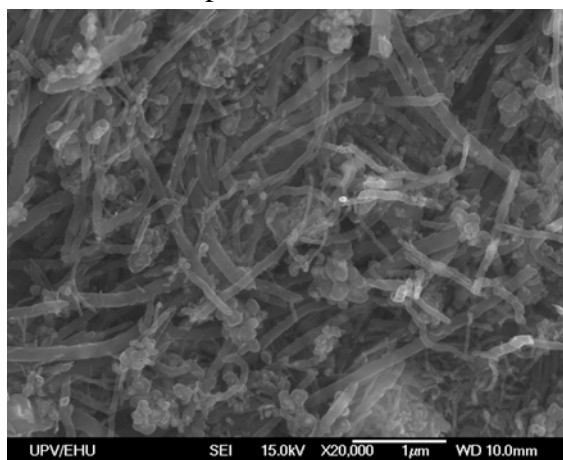


Figura 1. Micrografía de CNTs “crudos” obtenida por HRSEM.

Mediciones en la imagen de una población de 192 CNTs permitieron estimar un diámetro promedio de 69 nm. En lo que respecta a su longitud, se detectaron CNTs de hasta 9 μm de largo. La longitud promedio fue de 1078 nm. Así, el cociente de longitud/diámetro (l/d) resultó de 15.6.

La purificación de CNTs con vapor sobrecalentado provoca una disminución en el peso de la mezcla de CNTs/impurezas conforme aumenta el tiempo de exposición al vapor⁹. En la tabla 1 se lista el porcentaje de material eliminado en el proceso de purificación.

Tabla 1. Relación entre tiempo y % de impurezas eliminadas.

Tiempo (hr)	% carbón eliminado	% CNTs eliminados
1	11.3	0.7
2	14	1
3	16.7	1.2

Para hacer un estudio comparativo se analizaron por separado muestras de carbón-grafito y de los MWNTs sintetizados. La menor estabilidad térmica del carbón-grafito respecto a la de las nanoestructuras de carbono, provoca que se elimine una mayor cantidad del carbono grafito que de MWNTs. Así mismo, es evidente que los MWNTs sintetizados tienen una alta pureza, lo cual se debe al uso de etanol como fuente de carbono.

La espectroscopia Raman aporta información sobre la influencia que tiene un proceso de purificación sobre la estructura de los CNTs¹⁰. La clave esta en la llamada banda D que aparece en 1330 cm⁻¹ y su intensidad esta relacionada con la pérdida de simetría de estructuras cristalinas. Por otra parte la banda G que aparece en 1580 cm⁻¹ esta relacionada con arreglos de carbono bien estructurados. En la tabla 2 se muestra el cociente de las intensidades de las bandas D y G para CNTs crudos y CNTs tratados con ácido nítrico o vapor de agua sobrecalentado.

Tabla 2. Cociente de las intensidades de las bandas Raman D y G.

Muestra	I _D /I _G
CNTs-crudos	1.29
CNTs-HNO ₃	0.67
CNTs-Vapor	0.92

La disminución del cociente de las bandas D y G esta relacionada con la eliminación de impurezas. De los resultados de la tabla 2 es evidente que los CNTs tratados con ácido nítrico o vapor de agua presentan un cociente I_D/I_G menor que el de los CNTs crudos.

Los CNTs funcionalizados fueron analizados por espectroscopia de infrarrojo. En la figura 2 se muestran espectros IR parciales de CNTs crudos y funcionalizados después de ser tratados con ácido nítrico o ácido nítrico y diisocianato de tolueno.

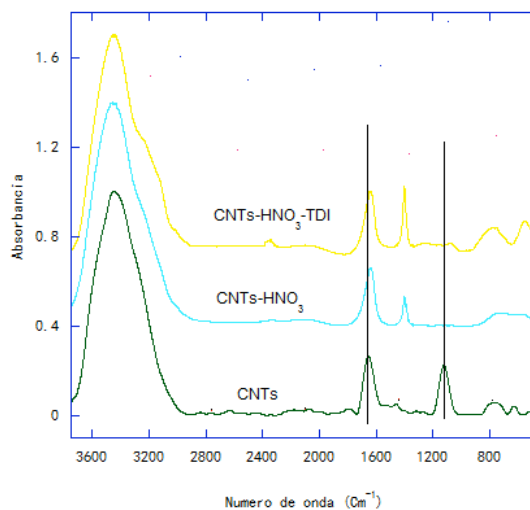


Figura 2. Espectros IR parciales de CNTs crudos y funcionalizados.

En el espectro IR de los CNTs crudos aparecen dos bandas de interés: (i) en 1630 cm⁻¹ debida a vibraciones de estiramientos del enlace C=C y de estiramientos del enlace C=O, (ii) en 1100 cm⁻¹ debida a vibraciones del enlace C-O. Estos grupos podrían deberse a grupos funcionales del etanol que se insertaron en las paredes de los MWNTs durante la síntesis. En el espectro de CNTs tratados ácido nítrico, además de la banda en 1630 cm⁻¹ aparece una nueva banda en 1400 cm⁻¹. Esta banda se debe a las vibraciones de estiramiento del enlace OH acoplado a una vibración de flexión en el plano de dicho enlace OH y del estiramiento del enlace CO. Estos enlaces forman parte de los

grupos ácidos (COOH), lo que confirma que estos grupos se han insertado en las paredes de los CNTs. Respecto al espectro de los CNTs tratados con ácido nítrico y diisocianato de tolueno aparecen todas las banda descritas anteriormente, pero además aparece una débil banda 2230 cm^{-1} la cual se debe al estiramiento asimétrico del grupo isocianato (NCO). Esto confirma que estos grupos se han acoplado a las paredes de los CNTs. Para explicar esto se propone que uno de los dos grupos NCO del TDI reaccionó con los grupos ácidos (ya presentes) formando grupos uretano quedando el segundo grupo NCO libre, siendo éste el que se detecta en el espectro IR.

Nanocompuestos

Una vez sintetizados y funcionalizados los CNTs se aprovecharon para preparar nanocompuestos por polimerización *in situ* de la e-CL en presencia de estos CNTs. En la figura 3 se muestran espectros infrarrojo de los nanocompuestos obtenidos. En los espectros IR de los nanocompuestos destaca la ausencia de la banda debida a la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilos centrada típicamente en 3500 cm^{-1} y que es muy intensa en el espectro de la PCL sintetizada por polimerización por apertura de anillo¹¹. Esta es la diferencia mas significativa entre los espectros de estos materiales y sugiere que los grupos hidroxilos terminales de la PCL en los nanocompuestos participaron en alguna reacción química que disminuyó su concentración.

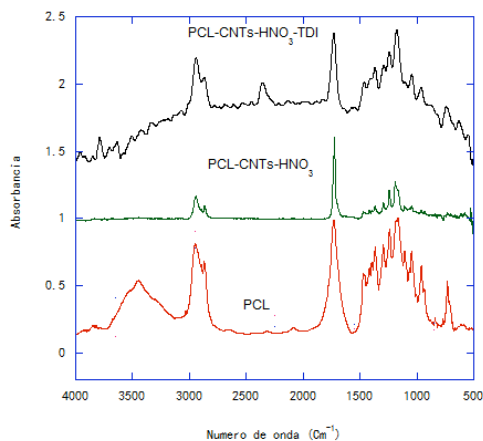


Figura 3. Espectros infrarrojos de la PCL y de sus nanocompuestos.

A los nanocompuestos obtenidos se les hizo un análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido. En la tabla 3 se presentan los valores de las transiciones térmicas y del porcentaje del grado de cristalinidad de la PCL y de sus nanocompuestos.

Tabla 3. Transiciones térmicas y porcentaje de cristalinidad de la PCL y de sus nanocompuestos.

Muestra	Temperatura de transición vítrea Tg (°C)	Temperatura de fusión Tm (°C)	Entalpía de fusión J/g	Porcentaje de cristalinidad ($\Delta H_m/\Delta H^0_m$) x 100
Poli(ϵ -caprolactona)	- 64	57	79	58
PCL-CNTs-HNO ₃	- 63	59	70	51
PCL-CNTs-HNO ₃ -TDI	- 64	58	75	55

Los resultados presentados en la tabla 3 indican que la adición de CNTs no provoca cambios significativos en la T_g y la T_m de la matriz de PCL. Por otra parte, la disminución en la entalpía de fusión provoca un pequeño cambio en el grado de cristalinidad.

En lo que respecta al comportamiento mecánico, pruebas de tracción presentadas en la figura 4, revelan que la tensión en el punto de ruptura de los nanocompuestos se incrementa respecto al de la matriz de PCL. Cálculos en la región inicial lineal de la curva de la curva de esfuerzo-deformación hicieron posible determinar el módulo de Young. Este módulo resultó mayor para el nanocompuesto de PCL-CNTs-HNO₃ (209.4 ± 13.2 MPa) que para la PCL pura (130.7 ± 11MPa) y que para el nanocompuesto de PCL-CNTs-HNO₃-TDI (118.2 ± 9.7 MPa).

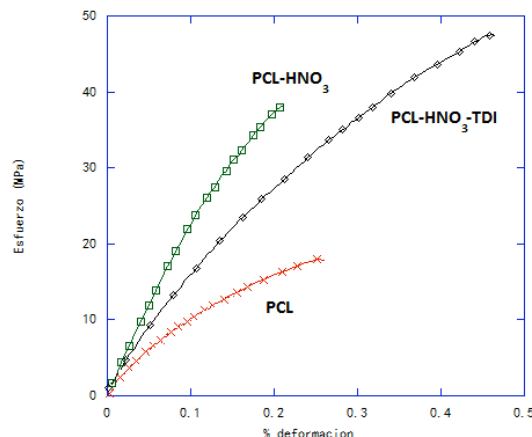


Figura 4. Curvas de esfuerzo-deformación de la PCL pura y la PCL-con 1 % de nanotubos de carbono funcionalizados con diferentes grupos químicos. (-x-) PCL;(-□-) PCL-CNTs-HNO₃; y (-◇-) PCL-CNTs-HNO₃-TDI.

La adición de los CNTs provoca cambios en la estabilidad térmica de la PCL. En la figura 5 se muestran termogramas obtenidos por análisis termogravimétrico de la PCL y de sus nanocompuestos.

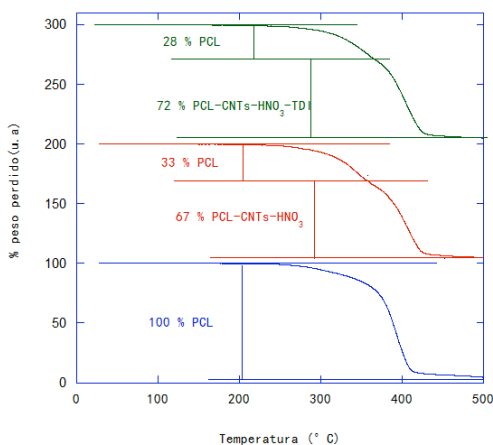


Figura 5. Termogramas obtenidos por análisis termogravimétrico de la PCL y de sus nanocompuestos.

En esta figura se aprecia una clara diferencia en la región de temperaturas en las que se desarrolla la degradación de estos materiales. Para la PCL la degradación se desarrolla de manera uniforme con una caída abrupta y continua en la línea base del termograma. Por el contrario para los

nanocompuestos hay un cambio en la pendiente de la línea base. Este cambio sugiere que hay dos componentes en la matriz del nanocompuesto: (i) PCL pura y, (ii) PCL anclada a los CNTs. A partir de cálculos de la altura a la que se encuentra el punto de inflexión se puede hacer un cálculo de la cantidad de PCL libre y de PCL anclada. Los nanocompuestos de PCL-CNTs-HNO₃-TDI tienen una mayor cantidad de PCL anclada que los de PCL-CNTs-HNO₃.

Conclusiones

En este trabajo se prepararon nanocompuestos por polimerización *in situ* de ϵ -CL en presencia de CNTs funcionalizados. Las nanoestructuras de carbono se sintetizaron por la técnica de CVD usando etanol como fuente de carbono y resultaron ser MWNTs. Los MWNTs obtenidos resultaron tener una alta pureza al no ser descompuestos en un tratamiento de 3 horas con vapor sobrecalentado a 600 °C. Algunas propiedades mecánicas de los nanocompuestos resultaron mejores a las de la PCL pura. El análisis por espectroscopia de infrarrojo de los nanocompuestos obtenidos sugiere que los grupos hidroxilos terminales de la PCL participan en algún tipo de reacción química que disminuye drásticamente su concentración. La estabilidad térmica de los nanocompuestos es mayor a la de la PCL pura.

Referencias

1. S. Iijima, *Nature* 354 (6348), 56 (1991).
2. W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* 347, 354 (1990).
3. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* 318, 162 (1985).
4. M. J. Yacamán, M. M. Yoshida, L. Rendón, J. G. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.* 62, 202 (1993).
5. Liu, J.; Rinzler, A.G.; Dai, H.; Hafner J.H.; Bradley R.K.; Boul, P.J.; Lu, A.; Iverson, T.; Shelimov K.; Huffman C.B.; Rodriguez –Macias, F.; Shon Y, S.; Lee, T.R.; Colbert, D.T.; Smalley R.E.; Fullerenes pipes *Science* 1998, 280, 1253-1255.
6. Chiang, I.; Brinson B.E.; Huang A.Y.; Willis P.A.; Bronikowski, M.J.; Margrave J.L.; Smalley R.E.; Hauge R.H.; *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 8297.
7. Rinzler A.G.; Liu J.; Nikolaev P.; Huffman C.B.; Rodriguez –Macias; Boul, P.J; Lu, A.H.; Heymann, D.; Colbert, D.T.; Lee R.S.; Fischer J.E.; Rao A.M.; Eklund P.C.; Smalley R.E. *Appl. Phys. A* 1998, 67, 29.
8. Tohji K.; Goto T.; Takahashi, H.; Shinoda Y. Shimizu, N. Jeyadevan B. Matsuoka I.; Saito Y.; Kasuya, A.; Ito, S.; Nishina, Y.; *J Phys. Chem, b* 1997, 101, 1974
9. Gerard Tobias, Lidong Shao, Christoph G. Salzman, Yoon Hu, y Malcom L. H. Green. *Phys Chem* 2006, 110, 22318-22322.
10. J. Tuinstra, F. & Koenig, J. L. 1970. *Raman Spectrum of Graphite. Journal of Chemical Physics* 53(3), 1126-1130
11. Branca C, Frustreri, V Magazu, A Manguione, *J Phys Chem*, 2004, 108, 3469-3473.

EFFECTO DE LA AGITACIÓN EN LA CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN CONVENCIONAL DE METIL METACRILATO.

S. Carro,¹ E. López¹, J. Zamora¹, J. Herrera Ordóñez.²

¹Universidad Autónoma de Tlaxcala, Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología. Calzada Apizaquito s/n. Apizaco, Tlaxcala. C.P. 90300 - shir_cs@hotmail.com - elvira_azul06@hotmail.com - jzamora_s@hotmail.com,

²Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), jordones@ciqa.mx

Se estudió el efecto de la velocidad de agitación en la polimerización en emulsión de metil metacrilato, encontrando una notable influencia en la evolución de la velocidad de polimerización (R_p), número de partículas (N_p) y su distribución (DTP). Para la R_p se detectaron mínimos (cuya magnitud varía según la velocidad de agitación empleada) que parecen ser causados por coagulación de partículas.

Las mediciones de la evolución N y DTP se obtuvieron mediante dispersión de luz y AFFFF, encontrándose por esta última técnica distribuciones trimodales, las cuales no habían sido detectadas anteriormente. En cuanto al valor de N_p , el cual difiere según la agitación, se encontró que este incrementa durante el intervalo II, contrariamente a lo establecido en la concepción clásica de la polimerización en emulsión. Los resultados sugieren que la formación de partículas durante dicho intervalo puede ser atribuido a nucleación homogénea.

Introducción

Aún cuando la polimerización en emulsión ha sido ampliamente estudiada, existen controversias en algunos de sus aspectos, principalmente en el mecanismo de formación de partículas (nucleación) y las variables que están íntimamente relacionadas con éste.

A pesar de que existen evidencias^[1-3] de que las condiciones hidrodinámicas del sistema de polimerización tienen una gran influencia en los resultados, este aspecto rara vez se considera en el momento de generalizar conclusiones y/o comparar resultados entre investigadores.

Al respecto, se ha reportado que el tipo de agitador y la velocidad de agitación empleados afectan la evolución de la velocidad de polimerización (R_p), el número de partículas (N_p) y las distribuciones de pesos moleculares y de tamaños de partículas del polímero producido (DTP).^[4]

Shunmukham y col.^[5] estudiaron el efecto de la agitación en la polimerización de estireno, y concluyeron que una agitación violenta disminuye la R_p . Schoot y col.^[6] señalaron que Shunmukham observó un extraño efecto en la agitación debiéndose a la absorción de oxígeno dentro de la mezcla de reacción, donde la atmósfera de nitrógeno se encontraba contaminada con oxígeno. Evans y col.^[7] observaron en la polimerización de cloruro de vinilideno (VDC) que, en el primer intervalo, la R_p disminuye cuando se incrementa la velocidad de agitación, en el segundo intervalo, la R_p aumenta cuando aumenta la velocidad de agitación y en el tercer intervalo, la R_p era independiente de la velocidad de agitación. Omi y Col.^[8] llegaron a una conclusión contraria; cuando el monómero era estireno, la agitación no tenía influencia en la velocidad de reacción. Más tarde Nomura y col.^[9] estudiaron la polimerización de VDC, con la finalidad de hallar una explicación

cuantitativa para los efectos de agitación observados por Evans y col. Sin embargo, desafortunadamente, la polimerización procedió sin problemas y los comportamientos cinéticos anormales observados por Evans y col. no se observaron, concluyendo que los resultados experimentales sobre los efectos de la agitación en la polimerización y sus interpretaciones pueden ser inconsistentes como cualquier otro efecto

Es claro que existe poca comprensión del efecto de la agitación sobre los fenómenos que tienen gran influencia en las características finales del producto, tales como la formación y coagulación de partículas, así como en los parámetros relacionados con éstos, la *DTP* y la *R_p*. Aunado a lo anterior la mayoría de los trabajos han estado enfocados a la polimerización de estireno, monómero con poca solubilidad en el agua. Por lo tanto, resulta interesante estudiar si la agitación también presenta influencia en polimerizaciones que emplean monómeros con mayor solubilidad, como el metil metacrilato (MMA).

Sección Experimental.

Se realizaron polimerizaciones en emulsión de manera convencional a 50 ° C, por lotes, utilizando dodecil sulfato de sodio (SDS, Fluka, ≥99.0%) como surfactante (*S*₀) y Persulfato de Potasio (KPS, Aldrich) como iniciador (*I*₀). Se utilizó agua destilada desionizada para las polimerizaciones y como monómero (*M*₀), metil metacrilato destilado (Aldrich). Se realizaron diversos experimentos variando únicamente la velocidad de agitación (300, 500, 700 y 900 rpm). Las concentraciones iniciales de *S*₀, *I*₀ y *M*₀ fueron 25, 1.25 y 500 g/L de agua respectivamente. El seguimiento de la conversión y velocidad de reacción se realizó mediante gravimetría.

Las mediciones de tamaño de partícula se llevaron a cabo en un equipo HRFFF 10.000 AF⁴ (Asymmetric Flow-Field Flow Fractionation) de Postnova Analytics® con detector UV (Ultravioleta). Se empleó como líquido acarreador una solución acuosa de 1 g/L de SDS (grado reactivo, Flukka). Para mayores detalles de la técnica AF⁴ ver referencia 10.

Las determinaciones de dispersión de luz dinámica (DLS) en “batch” se realizaron en un equipo Malven 4700, modelo 2213 equipado con láser de argón y longitud de onda 488 nm.

Resultados y Discusión

En la Figura 1(a) se muestran las curvas de *R_p* obtenidas a diferentes velocidades de agitación. Como puede observarse, este último parámetro tiene una notable influencia en la polimerización, ya que a mayor velocidad de agitación se tiene para el mismo tiempo de polimerización, al menos durante los intervalos I y II, un menor valor para la *R_p*.

De acuerdo con Smith y Ewart^[11] la velocidad de polimerización está dada por $R_p = K_p N_p \bar{n} [M]$, donde $N_p = [S_0]^{0.6} [I_0]^{0.4}$. Dado que todas las polimerizaciones se llevaron a cabo a las mismas concentraciones iniciales de emulsificante e iniciador, se esperaría que el valor de *N_p* fuera aproximadamente el mismo para todos los experimentos. Sin embargo, la evolución del número de partículas (Figura 1(b)) muestra que desde el inicio de la polimerización existe una notable diferencia en este parámetro entre polimerizaciones.

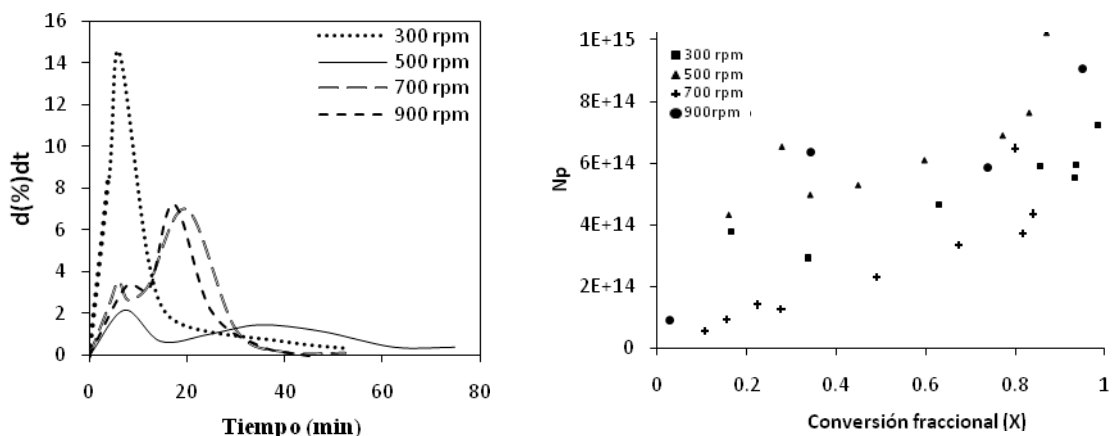


Figura 1 Resultados obtenidos a diferentes velocidades de agitación para (a) Velocidad de polimerización v.s. tiempo, obtenida mediante gravimetría, (b) Número de partículas v.s. conversión

Una posible explicación es que al variar la velocidad de agitación se afecte el área interfacial de las gotas de monómero y, como consecuencia, la cantidad de emulsificante libre en la fase acuosa.^[7]

De acuerdo a Sprow^[12], el diámetro máximo de gota (d_{max}) que se puede obtener en un sistema heterogéneo depende de la velocidad de agitación (N_R) mediante $d_{max} = f(N_R^{-3/2})$. Por lo tanto, a menor agitación se tienen gotas de monómero de mayor tamaño pero en menor cantidad, dado que se emplea el mismo volumen de monómero en todos los experimentos. De esta manera, la superficie total de las gotas disminuye al aumentar su tamaño y, como consecuencia, se incrementa la cantidad de emulsificante libre en la fase acuosa formando una mayor cantidad de micelas disponibles para nuclear (N_p aumenta). Como puede notarse en la Figura 1(b), durante el intervalo I el número de partículas es mayor conforme disminuye la velocidad de agitación. Por lo tanto, el incremento en la R_p puede atribuirse a N_p , debido a un mayor número de micelas disponibles para nuclear al inicio de la polimerización.

Un comportamiento inesperado es que, para todas las polimerizaciones, el número de partículas incrementa hasta el 40% de conversión (Figura 1(b)). De acuerdo a la concepción clásica, la formación de partículas ocurre hasta el final del intervalo I ($X = 15\%$, aproximadamente). Varela de la Rosa y col.^[13] observaron para estireno, mediante CHDF, que N_p incrementa durante el intervalo II, proponiendo formación de partículas por nucleación homogénea. Sin embargo, se ha comprobado, mediante mediciones de AF^4 , que dicho incremento es aparente, ya que, debido a los límites de resolución de las técnicas empleadas, las partículas son detectables hasta alcanzar cierto tamaño.^[14]

No obstante, para todas las polimerizaciones efectuadas en este trabajo, N_p incrementa durante el intervalo II, incluso al determinarse mediante AF^4 , lo que indica que para este sistema en partículas, efectivamente, existe formación de partículas. La diferencia entre lo observado para estireno y MMA podría explicarse de la siguiente manera.

Para el caso del estireno, la solubilidad de este monómero en el agua es baja, por lo que la formación de partículas por nucleación homogénea es poco perceptible, ya que la cantidad de estas es mínima, comparada con las formadas en micelas. Sin embargo, para el MMA al ser un monómero con mayor solubilidad en agua, permite que haya mayor cantidad de

monómero para poder polimerizar en la fase acuosa, dando lugar a una alta cantidad de partículas por nucleación homogénea.

En las Figuras 2 (a) y (b) se muestran las *DTPs* finales obtenidas mediante AF⁴ y DLS, respectivamente, para las diferentes polimerizaciones efectuadas. Obsérvese que, mediante AF⁴, para la mayoría de las polimerizaciones se obtienen distribuciones bimodales, e incluso trimodales, indicando que las partículas primarias son estables, coincidiendo con lo observado para estireno.^[15, 16] En contraste, mediante DLS se observan solamente distribuciones monomodales, ya que esta técnica da un mayor peso estadístico a las partículas de mayor tamaño, lo que no permite detectar a las partículas más pequeñas.^[14] Nótese que, conforme se incrementa la velocidad de agitación, la trimodalidad es más clara.

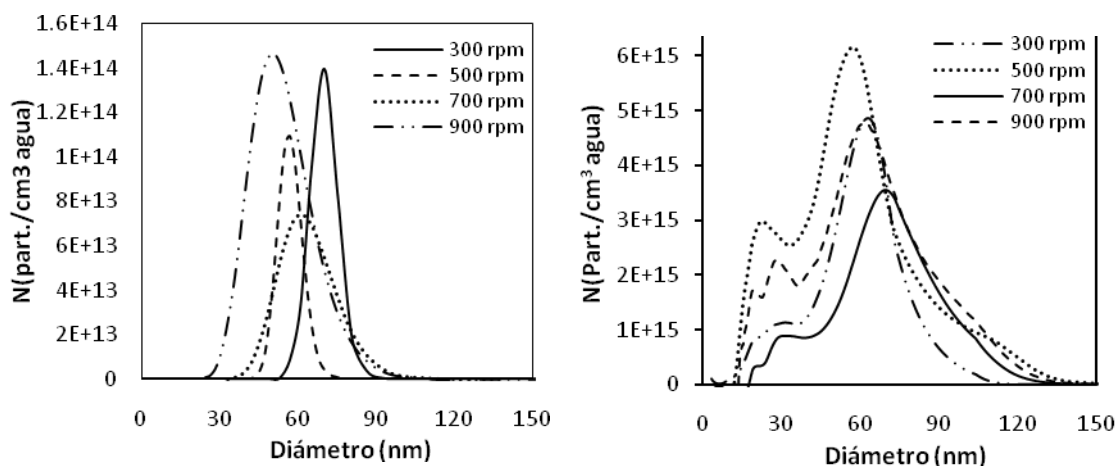


Figura 2. Distribución final de tamaños de partículas para polimerizaciones realizadas a diferentes velocidades de agitación obtenidas mediante (a) Dispersión de luz (b) AFFFF.

Una posibilidad es que la población de menor tamaño corresponda a partículas formadas a partir de micelas que permanecen inactivas, como ocurre para estireno, mientras que a la población intermedia pertenezcan las partículas formadas por nucleación homogénea, siendo más marcada cuando existe una mayor velocidad de agitación.

Al tener una baja velocidad de agitación, las gotas de monómero alcanzan tamaños relativamente grandes comparados con el resto de las polimerizaciones, lo que ocasiona que el transporte de monómero desde las gotas de monómero hacia las partículas resultara afectado, puesto que se tiene una menor área superficial para el intercambio de éste. Al afectarse el transporte de monómero, la cantidad de dicho componente disponible en la fase acuosa disminuye, por lo tanto, decrece el número de partículas formadas por nucleación homogénea.

Una observación interesante es que en la figura 1 se observan mínimos para todas las polimerizaciones en el intervalo de conversión del 25-35% aproximadamente, siendo esta caída menos perceptible conforme disminuye la velocidad de agitación. Este comportamiento en la *R_p* ha sido reportado con anterioridad para polimerizaciones de estireno^[15, 16] argumentando que la presencia de mínimos se debe a coagulación limitada de partículas, principalmente. Nótese que durante el intervalo de conversión en el cual se presentan dichas caídas, se tienen una disminución en *N_p* (Figura 1 (b)).

De acuerdo a Smolchowski^[17] la velocidad de desaparición de partículas es proporcional al número de éstas, $dN/dt = K_c N_p$ donde K_c es el coeficiente de coagulación.

Por lo tanto, durante el intervalo II (momento en el cual se presentan los mínimos), la coagulación de partículas será más marcada para las polimerizaciones con mayor número de partículas. Aunado a lo anterior, la probabilidad de colisión se incrementa conforme aumenta la agitación en el sistema. Esto explica porque el mínimo es menos notorio conforme disminuye la velocidad de agitación, ya que se tiene un menor valor de Np y una menor probabilidad de colisión a menor velocidad de agitación.

Conclusiones

La velocidad de agitación tiene un efecto notable sobre la formación de partículas, DTP y Rp . La presencia de mínimos en la Rp coincide con la disminución en el número de partículas a la misma conversión, lo que sugiere que las caídas encontradas pueden ser atribuidas a coagulación de partículas.

Para el número de partículas y su evolución, se encontró que cuando se incrementa la velocidad de agitación el valor de Np disminuye durante el intervalo I, y durante el intervalo II existe una marcada formación de partículas atribuida a nucleación homogénea. Este comportamiento se relaciona con la influencia que tiene el área interfacial de las gotas de monómero, la cual es mayor al aumentar la velocidad de agitación, disminuyendo el número de micelas disponibles para nuclear durante el intervalo I. Durante el intervalo II, una mayor área de transferencia de monómero permite una mayor cantidad de este presente en la fase acuosa disponible para formar partículas por nucleación homogénea. En cuanto al comportamiento de la DTP , los resultados obtenidos por AF^4 muestran distribuciones bimodales y trimodales, no observados mediante otras técnicas. La trimodalidad es atribuida a la presencia de tres tipos de poblaciones: partículas recién formadas por nucleación micelar, rezagadas en su crecimiento, partículas precursoras por nucleación homogénea y la población general. Esta trimodalidad es más clara a altas velocidades de agitación puesto que la formación de partículas por nucleación homogénea depende de la cantidad de monómero en la fase acuosa.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, México) proyecto No. 84472.

Referencias

1. M. Nomura; M. Harada; W. Eguchi; S. Nagata. J. Appl. Polym. Sci., 1972, 16, 835.
2. J.C. Ramirez; J. Herrera-Ordóñez; H. Maldonado-Textle. Polym. Bulletin, 2005, 53, 333.

3. S. Carro; J. Herrera-Ordóñez en Memorias del XXVIII congreso AMIDIQ, Manzanillo, 2007.
4. M. Nomura, *Ind. Ing. Chem* , 2004, 10, 7, 1182
5. S.R. Shunmukhan; V. L. Hallenbeck; R.L. Guile. *J. Polym. Sci.*, 1951, 6, 691.
6. C.J. Schoot; J. Bakker; K. H. Klaassenes. *J. Polym. Sci.*, 1951, 7, 657.
7. C. P. Evans; P. M. Hay; L. Marker; R. W. Murray; O. J. Sweeting. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1961, 13, 39.S.
8. Y. Omi; H. Shiraishi; H. Sato; H. Kubota. *J.Chem. Eng. Jpn.* 1969, 2, 64.
9. M. Nomura; T. Kodani; J. Ojima; Y. Kihara; K. Fujita. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 1998, 36, 1919.
10. S. Carro; J. Herrera-Ordóñez en Memorias del XVII congreso SPM, Chihuahua, 2004.
11. W.V. Smith; R. H. Ewart. *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 3695.
12. F. B. Sprow. *AIChE Journal*, 1967, 13, 5, 995
13. L. Varela de la Rosa; E. D. Sudol; M. S. El-Asser; A. Klein. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 1996, 34, 461.
14. S. Carro; J. Herrera-Ordóñez. *Macromolecular Rapid Communications*, 2006, 27, 274
15. S. Carro Sánchez, Tesis doctoral, CIQA, Coahuila, 2006.
16. L.Farías-Cepeda, Tesis de maestría, CIQA, Coahuila, 2005.
17. M. Z. von Smoluchowski. *Phys. Chem.*,1917, 92, 129.

ESTUDIO TÉRMICO-MECÁNICO DE NANOCOMPUESTOS QUE CONTIENEN UNA MATRIZ DE POLI(ÁCIDO ACRÍLICO-CO-ACRILATO DE BUTILO) Y NANOTUBOS DE CARBONO COMO AGENTE REFORZANTE

J. J. García-Núñez¹ y S. M. Nuño-Donlucas¹

¹Universidad de Guadalajara, Departamento de Ingeniería Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI) gigio@cencar.udg.mx. Blvd. Marcelino García Barragán # 1451, Col. Olímpica .C.P. 44430. Guadalajara Jalisco México.

En este trabajo se reporta la preparación de nanocompuestos cuya matriz es un copolímero de poli(ácido acrílico-co-acrilato de butilo) y como material reforzante se usaron nanotubos de carbono (CNTs). Los CNTs se prepararon por la técnica de deposición química en fase vapor (CVD) utilizando alúmina como soporte. Una vez obtenidos los CNTs, se purificaron y funcionalizaron químicamente. La purificación se hizo usando vapor de agua sobrecalentado o ácido nítrico (HNO₃). Durante la limpieza se crearon grupos ácidos que se anclaron a las paredes de los CNTs. Posteriormente, estos CNTs se funcionalizaron usando cloruro de tionilo (SOCl₂). En la funcionalización se desarrollaron reacciones químicas entre los átomos de cloro del SOCl₂ y los grupos hidroxilos incluidos en los grupos ácidos preexistentes. Los nanocompuestos se prepararon “*in situ*”, esto es, polimerizando los co-monómeros de ácido acrílico y acrilato de butilo por polimerización en emulsión en presencia de los CNTs. Los nanocompuestos obtenidos se caracterizaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y pruebas mecánicas de tracción.

Introducción

La extraordinaria área interfacial que se forma en los nanocompuestos poliméricos y el que la separación entre los constituyentes de este tipo de materiales alcance la escala nanoscópica, marca la diferencia entre los nanocompuestos y los materiales compuestos tradicionales¹. El área superficial del material reforzante de un nanocompuesto es muy grande. Esto implica que una pequeña cantidad de dicho material puede inducir un apreciable mejoramiento en las propiedades macroscópicas de un nanocompuesto. Con la adición de CNTs (menor al 5 % peso) a diversas matrices poliméricas, ha sido posible mejorar muchas propiedades, tales como dureza, estabilidad térmica, resistencia a solventes, conductividad eléctrica así como anisotropía óptica del polímero usado como matriz². Muchos investigadores han aportado nuevos conocimientos sobre el desempeño de nanocompuestos que contienen CNTs como relleno y, un polímero (termoplástico o termofijo) como material reforzante³. El mezclado en solución y en estado fundido, así como la polimerización *in situ*, han sido los tres métodos más empleados para preparar este nuevo tipo de nanocompuestos^{4,5}.

Los nanotubos de carbono (CNTs) son estructuras tubulares con diámetros nanométricos que exhiben extraordinarias propiedades mecánicas, químicas y eléctricas. Por ello, desde su descubrimiento, los CNTs han llamado la atención de la comunidad científica. Los CNTs se aislaron por vez primera por Iijima⁶ en 1991 durante un experimento relacionado con la síntesis de los fullerenos. Existen dos tipos fundamentales de CNTs cuya estructura puede ser claramente diferenciable⁷: los nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNT), que consisten en una hoja de grafeno envuelta en forma de un tubo cilíndrico y, los nanotubos de carbono de pared múltiple

(MWNT), que están formados por múltiples hojas de grafeno comprimidas y concéntricamente anidadas alrededor de un hueco central.

Los CNTs pueden ser preparados por distintos métodos: vaporización inducida por pulsos láser (PLV), descarga de arco, deposición química en fase vapor (CVD), alta presión (HiPCO), pirólisis catalítica de hidrocarburos y en un reactor plasma. La técnica de síntesis más conveniente es la de CVD por la pureza de las nanoestructuras finales y la posibilidad de alcanzar una alineación controlada. La CVD, además, hace posible una producción a gran escala a temperaturas relativamente bajas, haciendo posible controlar orientación, densidad y diámetro de los CNTs⁸. En contra parte, los CNTs sintetizados por esta técnica tienden a aglomerarse, debido a que durante su crecimiento se forman enredamientos. Estas aglomeraciones reducen las posibles interacciones entre los CNTs y una matriz polimérica. Para superar este inconveniente, es deseable someterlos a un proceso de funcionalización química que haga posible su “anclaje” a una matriz polimérica.

Previamente a la funcionalización química es necesario llevar a cabo una purificación. Se ha descubierto que las impurezas se pueden eliminar por oxidación con aire, con ácido clorhídrico, con ácido nítrico o por microfiltración⁹. Los tratamientos con ácidos concentrados como HNO₃ y H₂SO₄ (y sus mezclas) se llevan a cabo: a reflujo, ultrasonido o digestión vía microondas. No obstante, un tratamiento prolongado de los CNTs con ácidos podría llevar a la destrucción completa de estas nanoestructuras. El agua actúa como un agente de oxidación leve que puede purificar y abrir los CNTs. Esto puede hacer posible utilizar vapor de agua sobrecalentado a 1 atm de presión para purificar CNTs¹⁰. Se ha reportado que los CNTs tienen una fuerza de unión interfacial pobre con diversas matrices poliméricas, lo que provoca una transferencia de carga efectiva poco confiable¹⁰. Por tanto, es de interés actual buscar métodos que promuevan una buena dispersión y una buena adhesión de los CNTs a una matriz polimérica. La funcionalización de los CNTs puede resultar conveniente a fin de asegurar estas dos demandas. Con la funcionalización, sería posible promover una mejora en propiedades físico-químicas o mecánicas del material compuesto final.

Por sus excepcionales propiedades, los CNTs son una magnífica opción para la preparación de nuevos nanocompuestos. Esto incentiva realizar detallados estudios sobre las propiedades de este excepcional tipo de materiales.

Sección Experimental

Preparación de nanotubos de carbono. Los CNTs fueron sintetizados por la técnica de CVD. Para ello se preparó una solución al 5% en peso de nitrato férrico 98.2% (Golden Bell) en alcohol etílico 96% (Fermont) y en ella se sumergió un bote de alúmina durante 24 horas. Posteriormente, el bote se colocó en el interior de un tubo de acero (que funciona como soporte). Dicho tubo se introdujo en un horno tubular donde se mantuvo a 450 °C durante dos horas. Posteriormente, se colocó un tapón (con un orificio que permite la salida de gases) en un extremo del tubo mientras que por el otro se conectó una línea para hacer fluir argón >99% a 120 mL/min. La línea de argón se conectó a un matraz Erlenmeyer de 500 mL (que se mantuvo a 20 °C) y que contenía etanol. El gas argón se hizo burbujear en el etanol y por arrastre, una mezcla de etanol y argón se introdujo al reactor. Entonces se elevó la temperatura del reactor hasta 720 °C, manteniendo esta temperatura durante seis horas.

Purificación de los nanotubos de carbono. La purificación de los CNTs se hizo siguiendo dos rutas distintas:

- a) *Purificación de los CNTs con vapor sobrecalentado.* Se tomó un gramo de CNTs y se colocó en una malla de acero inoxidable; ésta fue enrollada, compactada y asegurada en sus extremos con alambre de cobre delgado. Este paquete se introdujo en un tubo de cuarzo ajustado con una brida a una tubería por la que se hizo pasar vapor sobrecalentado a 600 °C durante tres horas.
- b) *Purificación de los CNTs con ácido nítrico (HNO₃).* El tratamiento con HNO₃ fue realizado en base a los experimentos de Hui Hu *et. al*¹¹. Se tomó un gramo de CNTs y se depositó en un equipo soxhlet que contenía 150 mL de HNO₃ 7 M (pureza del 68% de Golden Bell). La mezcla se mantuvo a reflujo constante a 130 °C durante 6 horas.

Funcionalización de los CNTs con cloruro de tionilo (SOCl₂). La funcionalización se realizó con 90 mL de SOCl₂ y 0.32 g de CNTs previamente purificados con HNO₃. Para ello, el SOCl₂ se mantuvo a reflujo en un equipo soxhlet a una temperatura de 110 °C durante 24 horas. Posteriormente, los CNTs fueron lavados con cloroformo, escurridos y secados. Los CNTs funcionalizados se mantuvieron en el interior del horno a 30 °C hasta el momento de ser usados en la preparación de los nanocompuestos.

Preparación del látex de poli(ácido acrílico-co-acrilato de butilo) (AA-co-AB). El látex, producto de la polimerización de ácido acrílico 99% (Sigma-Aldrich) y acrilato de butilo 99% (Sigma-Aldrich) se obtuvo por polimerización en emulsión usando cuatro relaciones monoméricas diferentes: 20/80, 40/60, 60/40 y 80/20 (AA/AB) en % peso. Para ello, se usó un reactor de vidrio de dos bocas de 200 mL. Para la preparación de 100 mL de látex se usó la siguiente formulación: 5 gramos de monómeros totales (la misma cantidad para cada una de las relaciones monoméricas mencionadas), 0.05 g de persulfato de potasio (KPS) 99% (Alfa Aesar), 0.5184 g de dodecilsulfato de sodio (SDS) 99+% (Sigma-Aldrich) y el resto agua bidestilada. El reactor se colocó en un baño de agua a una temperatura controlada de 60 °C. Desde quince minutos antes de iniciar la reacción, y durante toda la polimerización, se burbujeó nitrógeno el cual se suministró a un flujo constante. La polimerización se llevó a cabo bajo agitación constante durante 3 horas. Al terminar la reacción el reactor se dejó enfriar hasta que el látex alcanzó la temperatura ambiente. Entonces, se depositaron 30 mL de látex en una caja Petri. Esta caja se introdujo a una estufa que se mantuvo a 50 °C durante 24 horas hasta evaporar el agua y obtener una película del copolímero de AA-co-AB.

Preparación de los nanocompuestos. Los nanocompuestos se obtuvieron también en forma de películas. Su matriz es el copolímero poli(AA-co-AB) y el material reforzante los CNTs. Para preparar los nanocompuestos, se siguió un procedimiento similar al descrito para la síntesis del copolímero de AA-co-AB. La diferencia es que ahora se agregaron 0.05 g de CNTs funcionalizados con SOCl₂ (1% respecto al peso total de los monómeros) a cada una de las formulaciones descritas. Entonces la polimerización de AA y AB se llevó a cabo *in situ* en presencia de dichos CNTs. Antes de realizar la copolimerización del AA con AB se hicieron reaccionar los CNTs funcionalizados y parte del AA necesario para la copolimerización. Para ello, 0.025 g de CNTs funcionalizados se pusieron en contacto con la mitad del AA requerido para cumplir cada relación monomérica pre-establecida. La reacción entre ambos componentes se desarrolló durante 15 minutos a una temperatura de 40° C. El producto de esta reacción se “sembró” al sistema formado por los demás componentes (incluyendo la otra mitad del AA requerido para cada formulación) en un reactor a 60 °C, donde se burbujeó nitrógeno durante las dos horas y media que duró la reacción. Terminada la reacción se dejó enfriar el látex hasta temperatura ambiente. Finalmente se formaron películas del nanocompuesto por simple evaporación del agua del látex.

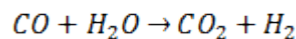
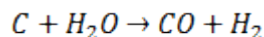
Resultados y Discusión

Obtención, purificación y funcionalización de CNTs. Los CNTs “crudos” (aquellos que se obtienen al final de la síntesis por CVD) se purificaron antes de aprovecharlos para preparar los nanocompuestos. Los CNTs tienen propiedades mecánicas, eléctricas y químicas únicas debidas a las configuraciones electrónicas que forman los átomos de carbono que forman sus paredes. La peculiar estructura electrónica de las hojas de grafeno (en forma de hexágonos o pentágonos en cuyos vértices se tienen átomos de carbono con hibridación sp^2) es la responsable de las intrigantes propiedades eléctricas a los CNTs¹². En base a esto, una manera sencilla de comprobar el éxito de la preparación, es hacer pasar un imán en las paredes del vial que contiene los posibles CNTs. En la Figura 1 se muestra la influencia de un campo magnético sobre los CNTs sintetizados.



Figura 1. Fotografía de CNTs “crudos” sometidos a la acción de un campo magnético.

La purificación con vapor sobrecalentado se basa en las siguientes reacciones de descomposición¹³:



Para la purificación de CNTs con vapor sobrecalentado, se tomó 1 g de CNTs “crudos”. Después del tratamiento con vapor sobrecalentado se recuperaron 0.896 g. Parte de la pérdida de material fue debida a la variación de la presión y del flujo de vapor suministrado al tubo de cuarzo, eliminándose CNTs por arrastre. Otra parte de la pérdida de material corresponde a las impurezas que se retiraron al hacerlas reaccionar con el vapor de agua. Respecto a las partículas de catalizador no es posible eliminarlas por completo. Por otra parte, Hui Hu *et. al.*¹¹ reportaron la purificación de SWNTs con ácido nítrico, encontrando que el ácido nítrico destruye parcialmente a los SWNTs y produce carbono amorfo y reduce los restos de catalizador metálico. Entonces, se tomó 1 g de CNTs “crudos” para tratarlos con ácido nítrico. Al final del tratamiento se recuperaron 0.876 g de CNTs. Parte de la pérdida de peso es por la eliminación de impurezas y otra parte por la degradación de CNTs. Con este tratamiento se logró la purificación y funcionalización de los CNTs.

Obtención del látex de poli(ácido acrílico-co-acrilato de butilo). Terminado el proceso de polimerización se obtuvieron cuatro látex de poli(AA-co-AB) sintetizados a las 4 relaciones monoméricas mencionadas en la sección experimental.

Se determinaron las cinéticas de polimerización y se encontró que a las 2 horas y 10 minutos de iniciada la reacción se alcanza el máximo de conversión (independientemente de la relación monomérica usada). Las conversiones máximas fueron 71, 81, 85 y 86% para las relaciones

monoméricas de 20/80, 40/60, 60/40 y 80/20 (AA/AB en % peso) respectivamente. Destaca que la conversión aumenta conforme se incrementa la cantidad de AA en la formulación inicial.

Las películas preparadas con una mayor cantidad inicial de AA en el copolímero resultaron rígidas y quebradizas, mientras que las que contenían más AB eran blandas.

Preparación de los nanocompuestos de poli(AA-co-AB) con diferentes tipos de CNTs.

Se prepararon películas de nanocompuestos de poli(AA-co-AB) con CNTs crudos, agregando dichos CNTs al final de la síntesis o al inicio de la misma. El primer modo de preparación produjo películas con pobre dispersión de los CNTs observándose aglomeraciones de CNTs que, de acuerdo a reportes previos para otros nanocompuestos, harían vulnerable este nanocompuesto si se somete a esfuerzos que provoquen rupturas¹⁴. Las películas que se prepararon agregando los CNTs desde el inicio de la polimerización, esto es polimerizando el AB con el AA *in situ*, no tenían tantos grumos de CNTs pero la dispersión de los CNTs no fue totalmente homogénea. Los experimentos siguientes se realizaron solamente con películas obtenidas por polimerización *in situ*.

Se sintetizó un nanocompuesto al polimerizar AA con AB a una relación 60/40 en % peso agregando 1% en peso de CNTs purificados con vapor (respecto al peso total de monómeros). Al término de la polimerización, el nanocompuesto fue visualmente muy similar al obtenido con CNTs crudos también obtenido por polimerización *in situ*. En contra parte, un nanocompuesto preparado a una relación monomérica 60/40 AA/AB en % peso con 1% en peso (respecto al peso total de monómeros) de CNTs funcionalizados al ser tratados con ácido nítrico, resultó inicialmente mucho más homogéneo (ópticamente). Sin embargo, 24 horas después se encontró que los CNTs precipitaban, lo que indicó que no se logró un “anclaje” de los CNTs a la matriz polimérica. Se preparó entonces, otro nanocompuesto a la misma relación monomérica pero con 4% en peso (respecto al peso total de monómeros) de CNTs funcionalizados por su tratamiento con ácido nítrico. Dicho nanocompuesto es ópticamente más homogéneo, pero se justificó tal apreciación visual por la presencia cuatro veces mayor de CNTs funcionalizados. Esto motivó sintetizar otro nanocompuesto, pero ahora con CNTs funcionalizados con cloruro de tionilo, los cuales se “sembraron” a una formulación de 60/40 (AA/AB) en % peso con 1% en peso (respecto al peso total de monómeros). Este nanocompuesto presentó la mayor homogeneidad visual de todos los sintetizados.

Análisis DSC. Se hizo un análisis de los copolímeros de poli(AA-co-AB) sintetizados a las relaciones de 40/60 y 80/20 AA/AB en % peso por calorimetría diferencial de barrido (DSC), en un equipo de TA Instruments (modelo Q100). Los barridos se llevaron a cabo desde -30°C hasta 150°C a una velocidad de calentamiento de 20°C/ min. En los termogramas de estos dos copolímeros se detectó una temperatura de transición vítrea (T_g) en las cercanías de 115 °C. Este valor es mayor a la T_g reportada para el poli(AA) que es 106 °C¹⁵. Posteriormente se hizo un análisis por DSC de un copolímero de poli(AA-co-AB) preparadas a una relación % peso de 60/40 AA/AB y de dos nanocompuestos que contenían 1 y 4% en peso CNTs funcionalizados con ácido nítrico. Esta vez los barridos se hicieron de -80° C hasta 180° C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/ min. En estos tres termogramas se detectaron dos temperaturas de transición vítrea: 16 y 120 °C, 14 y 115° C y 4 y 117° C, respectivamente. Finalmente se hizo un análisis térmico comparativo de los copolímeros de AB-AA y de los nanocompuestos preparadas a las cuatro relaciones monoméricas mencionadas en la sección experimental. Los nanocompuestos contenían 1% en peso (respecto al total de monómeros) de CNTs funcionalizados con cloruro de tionilo. Los barridos se hicieron de -80° C a 180° C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 1. Temperaturas de transición vítrea de copolímeros de poli(AA-co-AB) y de nanocompuestos con 1% en peso de CNTs funcionalizados con cloruro de tionilo.

Relación monomérica en % peso	Poli(AA-co-AB) T_g ($^{\circ}\text{C}$)		Nanocompuestos T_g ($^{\circ}\text{C}$)	
20/80 (AA-AB)	-42	121	-39	120
40/60 (AA-AB)	22	121	-39	118
60/40 (AA-AB)	38	116	26	115
80/20 (AA-AB)	33	122	0	94

Tanto para los copolímeros como para los nanocompuestos se detectaron dos temperaturas de transición vítrea. Al respecto se ha reportado que la T_g del poliacrilato de butilo es -49°C , mientras que la T_g del poli(ácido acrílico) es 106°C . Para los copolímeros y los nanocompuestos preparados con una formulación inicial rica en AB la T_g detectada a menor temperatura es un poco mayor a la del PAB puro. Al enriquecerse dicha formulación en AA esta T_g se desplaza a temperaturas mucho mayores. La evolución de la T_g , detectada a mayor temperatura, conforme cambia la formulación inicial es diferente para los copolímeros y los nanocompuestos. Para los copolímeros esta segunda T_g se detecta a una temperatura mucho mayor a la T_g del PAA puro pero prácticamente se mantiene constante en las cercanías de 122°C . Por el contrario, para los nanocompuestos esta segunda T_g disminuye de 120 a 94 conforme la formulación inicial es mas rica en AA. Evidentemente se desarrolla algún tipo de interacción entre los segmentos de AA y los CNTs funcionalizados que afecta la movilidad molecular de dichos segmentos en el nanocompuesto. En cuanto a la estructura tanto del poli(AA-co-AB) como de los nanocompuestos es básicamente dibloque con unos dominios ricos en AA y otros dominios ricos en AB.

Análisis de pruebas mecánicas de tracción. Un estudio mecánico de los nanocompositos y del poli(AA-co-AB) usado como matriz se realizó en una máquina de pruebas universales United (modelo SFM-10). Se realizaron pruebas de tracción siguiendo la norma ASTM D882 a una velocidad de estiramiento de 50 mm/min. Una comparación de los resultados obtenidos con esta prueba para el poli(AA-co-AB) y para un nanocompuesto preparado con 1% en peso (respecto al peso total de monómeros) de CNTs funcionalizados de cloruro de tionilo, ambos sintetizados con una relación inicial de AA/AB = 80/20 % peso, hace posible apreciar la influencia de los CNTs en la respuesta mecánica del poli(AA/AB). Así el módulo de Young de este nanocompuesto es 589.5 ± 9.6 MPa, mientras que el del Poli(AA/AB) es 46.4 ± 6.0 MPa, la tensión en el punto de ruptura del nanocompuesto es 32.5 ± 9.7 MPa, y el del Poli(AA/AB) es 6.4 ± 9.6 MPa, respecto a la deformación en el punto de ruptura, para el nanocompuesto es $2.1 \pm 9.7\%$ y el del poli(AA/AB) es $26.4 \pm 8.9\%$. Los resultados anteriores evidencian que la adición de los CNTs afecta drásticamente la respuesta mecánica del poli(AA-co-AB), ya que para los nanocompuestos se incrementa notablemente el módulo de Young y se obtiene un material mas resistente al esfuerzo de tracción pero mas frágil.

Análisis IR. Se hizo un análisis por espectroscopia infrarroja del copolímero de poli(AA-co-AB) y de sus nanocompuestos preparados con CNTs funcionalizados con cloruro de tionilo, en un equipo de Perkin Elmer (modelo Spectrum One). Tanto los copolímeros como los nanocompuestos se prepararon a las relaciones monoméricas mencionadas en la sección experimental. En la Figura 2 se muestran estos espectros. Los nanocompuestos fueron preparados por polimerización *in situ* sembrando los CNTs que ya habían reaccionado con parte del AA. En los ocho espectros se observa el pico de absorción característico para las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilos (OH) libres presentes en los ácidos carboxílicos (cerca de 3520 cm^{-1})¹⁶. También se distinguen los

picos de absorción característicos para las vibraciones de estiramiento de los grupos carbonilo (C=O) en 1760 cm^{-1} que son característicos del AA¹⁷.

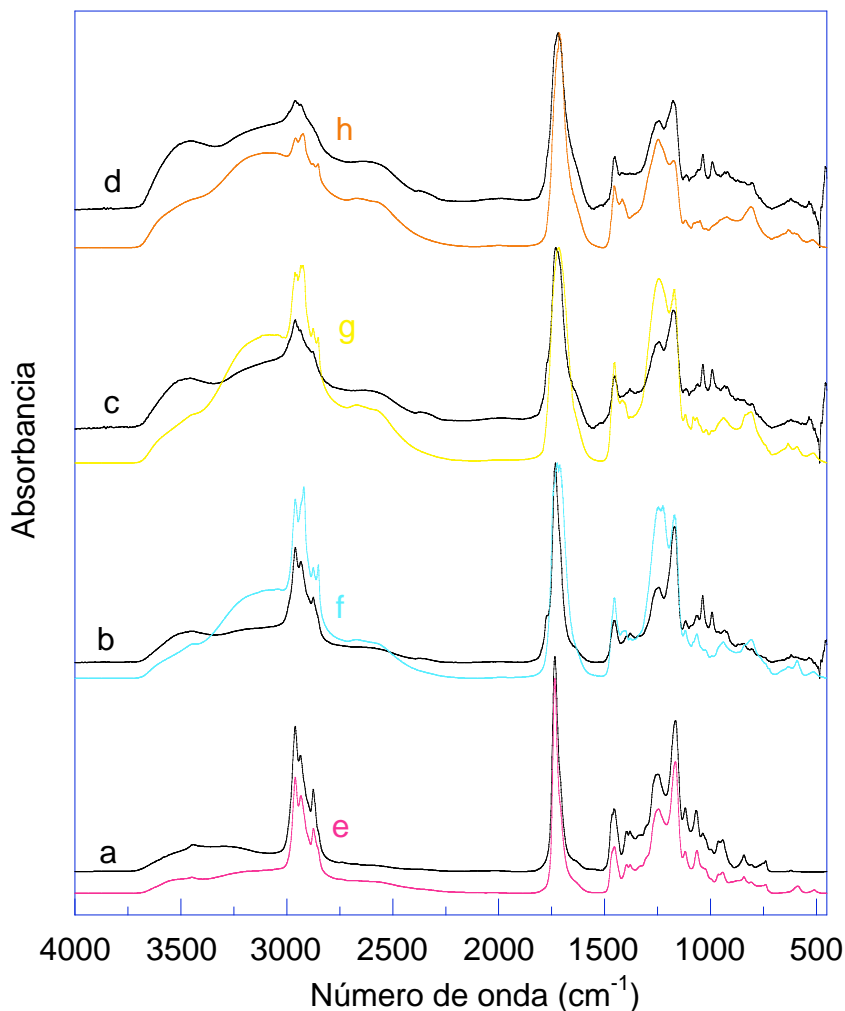


Figura 2. Espectros IR de copolímeros de poli(AA-co-AB) preparados a las relaciones AA/AB en % peso: a) 20/80, b) 40/60, c) 60/40 y d) 80/20 y de los nanocompuestos también preparados a las relaciones AA/AB en % peso: e) 20/80, f) 40/60, g) 60/40 y h) 80/20.

Las contribuciones espectrales del AB aparecen como un doblete por el estiramiento de asimétrico y simétrico del enlace C-O-C en 1265 y 1165 cm^{-1} respectivamente. Para los nanocompuestos se ven varios picos en la región de $850\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ región donde se resuelven las contribuciones del enlace C-Cl¹⁶ (cloruro de acilo) de los CNTs funcionalizados. La diferencia fundamental entre los espectros de los copolímeros y de los nanocompuestos es la intensidad de la banda de los hidroxilos. Esta banda es mas intensa en los espectros de los copolímeros que en la de los nanocompuestos. Esto permite proponer que se desarrolla una reacción química entre los grupos de cloruro de acilo de los CNTs y los -OH de los ácidos carboxílicos del AA. Dicha reacción favorecería el anclaje de los CNTs a una matriz de poli(AA-co-AB).

Conclusiones.

Se prepararon nanocompuestos de poli(AA-co-AB) con CNTs funcionalizados con cloruro de tionilo. La funcionalización de los CNTs se logró utilizando SOCl_2 . Previamente, los CNTs se purificaron con vapor sobrecalentado o HNO_3 . El comportamiento térmico y las propiedades mecánicas de los nanocompuestos es diferente al de la matriz pura. Destaca el notable incremento en el módulo de Young de los nanocompuesto. El análisis por DSC y FTIR sugiere que una reacción química se lleva a cabo entre los grupos cloro de los CNTs funcionalizados y los grupos hidroxilo de los segmentos de AA del poli(AA-co-AB).

Referencias.

1. Richard A. Vaia and Ramanan Krishnamoorti in *Polymer nanocomposites. ACS Symposium Series*. 2001, 804, 1.
2. Satish Kumar; Tao Liu; T.V. Sreekumar; Tetsuya Uchida and Xiefei Zhang in *Proceedings of SAMPE*, Long Beach, CA, 2004.
3. Lau, K. T. and D. Hui. *Carbon*. 2002, 40, 1605.
4. Mohammad Moniruzzaman and Karen I. Winey. *Macromolecules*. 2006, 39, 5194.
5. Jun Uk Park; Saehan Cho; Kwang Soo Cho; Kyung Hyun Ahn; Seung Jong Lee and Seong Jae Lee. *Korea-Australia Rheology Journal*. 2005, 17, 41.
6. S. Iijima, *Nature (London)*. 1991, 354, 56.
7. Ray H. Baughman; Anvar A. Zakhidov and Walt A. de Heer. *Science*. 2002, 297.
8. Limin Huang; Xiaodong Cui; Brian White and Stephen P. O'Brien. *J. Phys. Chem B*. 2004, 108, 16451.
9. Tobias, G.; Shao, L.; Salzmann, C. G.; Huh Y. and H. Green. M. L. *J. Phys. Chem. B*. 2006, 110, 22318.
10. Lau, K. T. and D. Hui. *Carbon*. 2002, 40, 1605.
11. Hui Hu; Bin Zhao; Mikhail E. Itkins and Robert C. Haddon. *J. Phys. Chem. B*. 2003, 107, 13838.
12. Phaedon Avouris. *Acc. Chem. Res*. 2002, 35, 1026.
13. Tobias, G.; Shao, L.; Salzmann, C. G.; Huh Y. and H. Green. M. L. *J. Phys. Chem. B*. 2006, 110, 22318.
14. L.R. Xu; Vikram Bhamidipati; Wei-Hong Zhong; Jiang Li and Charles M. Lukehart. *Journal of Composite Materials*. 2004, 38, 18.
15. J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke. *Polymer Handbook*. 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999.
16. R. M. Silverstein and Francis X. Webster. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.
17. Boon-Siang Yeo, Zhi-Hua Chen, and Wee-Sun Sim. *Langmuir*. 2003, 19, 2787.

EFFECTO DE LA RELACIÓN MONÓMERIC, DE LA CANTIDAD DE ENTRECruzANTE Y EL PH EN LA CAPTACIÓN DE IONES CU (II) MEDIANTE HIDROGELES DE ÁCIDO ACRÍLICO/ACRILAMIDA.

Gutierrez Santiago M.F. ^(a) Orozco-Guareño E. ^(a), y Gómez Salazar S. ^(b)

^(a) Laboratorio de Físicoquímica del Departamento de Química del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías de la Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino García Barragán 1451, Guadalajara, Jal. 44430, MEXICO.

^(b) Departamento de Ingeniería Química del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías de la Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino García Barragán 1451, Guadalajara, Jal. 44430, MEXICO.

*Autor para correspondencia: eulogio_orozco@megared.net.mx, eguareno@yahoo.com.mx,

La capacidad de hinchamiento de los hidrogeles en agua y su alto grado de hidrofiliidad, ha provocado que sustancias solubles en agua puedan interactuar con algunos solutos disueltos. Hidrogeles que poseen grupos funcionales tales como carbonilos (del ácido acrílico, AA) y amidas (de la acrilamida, AM) tienen la capacidad de captar iones de metales pesados. En este trabajo fueron sintetizados hidrogeles de AA/AM con tres relaciones monoméricas molares siendo de 1.2:1.0, 1.0:1.0 y de 1.0:1.2. Los tres tipos de hidrogeles fueron entrecruzados con etilen glicol dimetacrilato (EGDM) usando 1, 4, 6, 8 y 10 % en masa en base a la cantidad total de los monómeros. Se obtuvo el hinchamiento en función del tiempo, usando un método gravimétrico. Se determinaron las isotermas de adsorción en soluciones de sulfato de cobre usando concentraciones entre 50 y 2000 ppm. La solución fue filtrada y la concentración de cobre fue determinada mediante un espectrometro de absorción atómica. Por diferencia fue evaluada la cantidad de cobre captada para 3 valores de pH.

Introducción

La contaminación ambiental constituye uno de los problemas más críticos en el mundo. A pesar de que existen diferentes formas de contaminación, una de las más representativas es la contaminación del agua. El agua residual proviene del uso doméstico e industrial. Algunas de ellas tales como las industrias de manufactura, de componentes electrónicos, de galvanizadoras, de cromadoras y tenerías entre otras, descargan aguas residuales con metales tóxicos tales como: cromo, níquel, plomo, cobre, cadmio y mercurio, y que son denominados metales pesados. [Dadhaniya, 2007].

Se ha demostrado que la ingesta de ciertas cantidades de metales pesados fuera de lo tolerado por el cuerpo humano [Friberg, 1979], puede ocasionar graves problemas de salud, por ejemplo, retardo mental, cáncer, daño hepático o en el sistema digestivo y daños en el sistema nervioso. Existen varios métodos para remover metales pesados de aguas residuales. Estos implican procesos de precipitación, de filtración con membranas, de neutralización, de intercambio de iones, y de captación por medio de polímeros. Estos en años recientes, ha sido objeto de estudio muy importante para el saneamiento de aguas residuales que contienen metales pesados y que en comparación con los métodos anteriores resultan más versátiles y baratos [Beauvais, 1998; Rivas, 2001; Beatty, 1999].

A pesar de que los metales pesados que han recibido mayor atención son el plomo, cromo y mercurio, uno de los que provocan daños a bajas concentraciones es el cobre en su forma Cu(II). Ciertas normas establecen el límite por abajo de 10 mg/L [Who, 1993] o en México de 6 mg/L [NOM-001-ECOL-1996].

Por las razones mencionadas anteriormente, es necesario en la actualidad un estudio que proponga una alternativa viable para la remoción controlada de los metales pesados. Este trabajo es una contribución de un proyecto de investigación sobre la captación de metales pesados en aguas residuales utilizando hidrogeles acrílicos. Específicamente se pretende la mayor captación de iones Cu(II) utilizando hidrogeles de ácido acrílico y acrilamida. Se analiza el efecto de tres relaciones monoméricas, de la cantidad de entrecruzante y el efecto del pH de la solución cúprica, sobre el proceso de captación del metal.

Sección Experimental

Para la síntesis de los hidrogeles se utilizó acrilamida (AM) marca BioRad con una pureza de 99.9%, ácido acrílico anhidro (AA) de Fluka con una pureza del 98%, etilen glicol dimetacrilato como entrecruzante de Sigma Aldrich con una pureza de 98%, fotoiniciador Irgacure 754 marca Ciba con una pureza de 99%, hidróxido de potasio grado industrial y agua bidestilada electropura. En tanto que, para la preparación de las soluciones, se utilizó sulfato de cobre pentahidratado de Sigma Aldrich con una pureza de 98%, ácido nítrico de Analytica, y agua desionizada.

Se sintetizaron tres series de hidrogeles de ácido acrílico (AA) y acrilamida (AM) con diferentes composiciones monoméricas (1.2:1.0, 1.0:1.0 y 1.0:1.2) mediante polimerización en solución usando etilén glicol dimetacrilato (EGDMA) como entrecruzante y fotoiniciados con Irgacure 754. Los porcentajes de agente entrecruzante utilizados fueron 1 y 10% en peso en base a los monómeros. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en reactores de vidrio para obtener placas de hidrogel. En un experimento típico de síntesis para una relación monomérica 1:1, se pesaron 27 g de acrilamida, la cual se disuelve en 55 mL de agua; a ésta mezcla se agregaron 28 mL de ácido acrílico. El agente entrecruzante fue adicionado a la mezcla anterior a una concentración preestablecida. Una vez homogénea la mezcla, el pH se ajustó a un valor neutro mediante una solución acuosa de KOH al 50% en peso. Después, la mezcla se polimerizó en un baño de temperatura controlada a 45°C con la adición simultánea de 1 mL de una solución de fotoiniciador, el cual se disolvió previamente en etanol. La mezcla se agitó hasta alcanzar su homogenización. Esta mezcla se puso en contacto con una fuente de luz ultravioleta ($\lambda = 325 \text{ nm}$) por 85 min. Una vez polimerizada la placa, se secó a 60°C en una estufa por un tiempo de 24 h con el objetivo de remover el monómero residual. Las muestras fueron cortadas y trituradas. Posteriormente molidas y tamizadas con mallas de acero inoxidable para determinar el tamaño de partícula en un rango de diámetros de 1.19-0.21 mm. El tamaño de partícula utilizado en la experimentación con la solución acuosa de cobre fue de 0.84 mm de diámetro, con el objetivo de minimizar las resistencias externas a la transferencia de masa.

Para determinar la cantidad máxima de cobre captada por los hidrogeles, se realizaron experimentos de equilibrio de adsorción (o también llamadas isotermas de adsorción). En estos experimentos se prepararon soluciones iniciales con diferentes concentraciones de cobre, que fueron de 50, 200, 350, 500, 750, 1000, 1200, 1500, 1700 y 2000 ppm. Para analizar el efecto del pH, se modificó este parámetro desde un valor de 1.5, 2.0, 3.0, 4.5 y 5.0. Estos valores de pH fueron estudiados debido a que varias industrias descargan aguas con metales pesados con esas condiciones [Tchobanoglous, 1991]. Las soluciones se prepararon haciendo alícuotas de solución madre a un pH fijo que fue ajustado con NaOH. Para realizar los experimentos de equilibrio de adsorción, se pesaron 0.15 g de hidrogel y se agregaron a un matraz Erlenmeyer de 125 mL que contenía 25 mL de la solución inicial con iones cobre. Estos matraces fueron agitados y acondicionados en un termoagitador modelo 3597 marca Thermo Scientific por 1 h a 200 rpm y a una temperatura controlada de 25°C. Posteriormente, las muestras fueron filtradas y las concentraciones de cobre inicial y remanente en el líquido fueron medidas utilizando AAS. La cantidad de cobre captado por los hidrogeles

se obtuvo por medio del balance de masa. Se obtiene la concentración de la solución final contra los miligramos de Cu captados por gramo de hidrogel a los diferentes pH's de equilibrio.

Resultados y discusión

En la figura 1 se pueden observar las cantidades máximas de Cu(II) captadas por los hidrogeles, notando que la mayor fue de 236.2 mg de Cu por cada gramo de hidrogel. Las condiciones experimentales corresponden a una solución de concentración inicial de 2020 ppm de cobre a una temperatura de 25°C. El material de mayor captación es el de una relación monomérica de 1.2:1.0 (75/25, AA/AM), que contiene mayor cantidad de ácido acrílico y que fue entrecruzado con 1 % de EGDM. Los otros materiales también tienen una buena captación de cobre que varía entre 100 y 180 mg de Cu(II)/g de hidrogel.

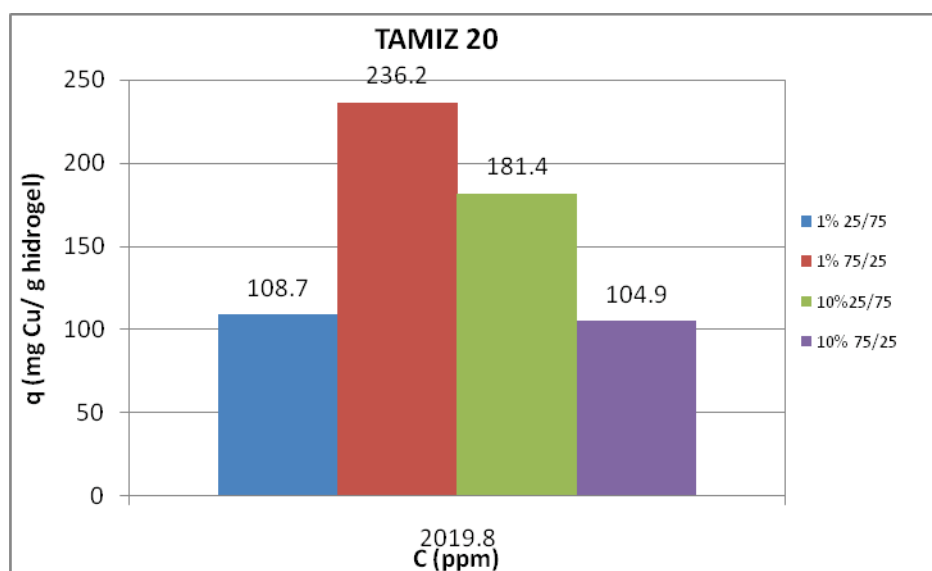


Figura 1. Captación de cobre por muestras de hidrogeles sintetizados a diferentes condiciones de reacción.

Los experimentos de equilibrio de adsorción se realizaron para obtener las capacidades de captación de cobre a diferentes valores de pH. En la figura 2 se muestran los resultados de la isoterma de adsorción para el hidrogel con 1 % en EGDM y una relación monomérica de 1.2:1.0 (75/25, AA/AM, muestra 1). Se realizaron a tres pH finales, siendo de 1.5, 3 y 5. La figura 3 ilustra estos mismos resultados, pero para el hidrogel con 10% de EGDM y una relación monomérica de 1.0:1.2 (25/75, AA/AM, muestra 2) y a diferentes pH finales de 2, 3 y 4.5. De las mismas figuras, es fácil observar que a un pH de entre 3 y 4.5 existe poca variación en la cantidad de cobre captado en las dos muestras, mientras que a pH más ácido de entre 1.5 y 2 existen diferencias

significativas en la cantidad de cobre captado (primer muestra: ~40 mg Cu/g de hidrogel; segunda muestra: ~ 70 mgCu/g de hidrogel).

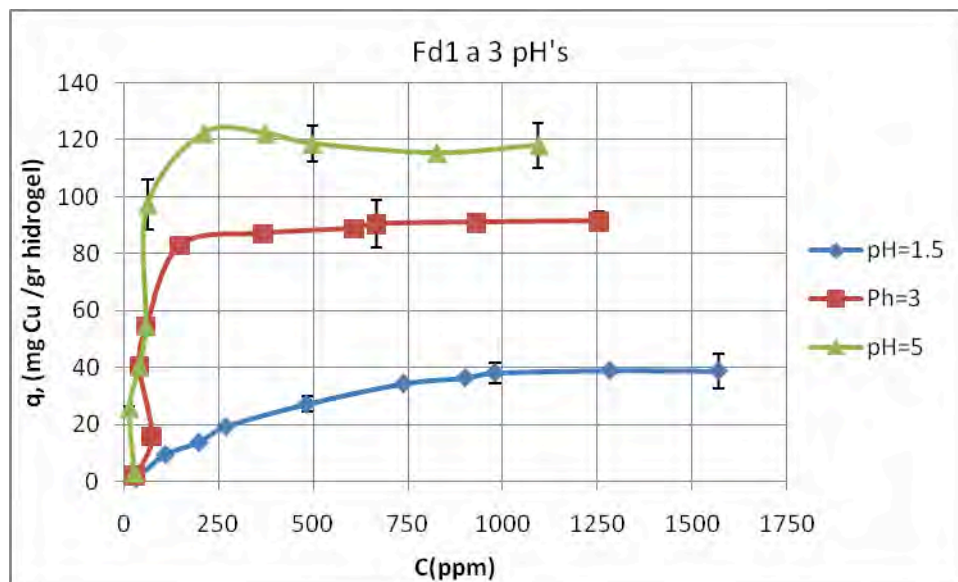


Figura 2. Isotermas de adsorción de Cu(II) para la muestra 1% 75% ácido acrílico-25% acrilamida. A tres diferentes valores de pH. (Condiciones experimentales: T = 298K, Vol. solución =25mL, w = 0.15 g de hidrogel)

Las diferencias resultantes se pueden deber a que a valores de pH ácidos, el Cu^{++} tiende a competir con los protones de la solución por los sitios libres dentro del hidrogel [Denizli A., 2004]. Por otra parte, las captaciones máximas de cobre observadas de estas figuras son, muestra 1, de ~123 mgCu/g (pH=5) y muestra 2, de ~115 mgCu/g de hidrogel (pH=4.5). Estos valores son sustancialmente mayores a los reportados en la literatura para la captación de cobre sobre este tipo de hidrogeles (Kasgoz, 2003). Los resultados obtenidos son congruentes con trabajos realizados por otros investigadores para hidrogeles de cationes similares [El- Hag Ali, 2003]. Según el trabajo de [El- sayed, 2003] la máxima captación del metal es llevada a cabo a pH 5 y de igual forma a condiciones de pH muy ácido la captación tiene un decremento brusco debido a la competencia de los iones hidrógeno.

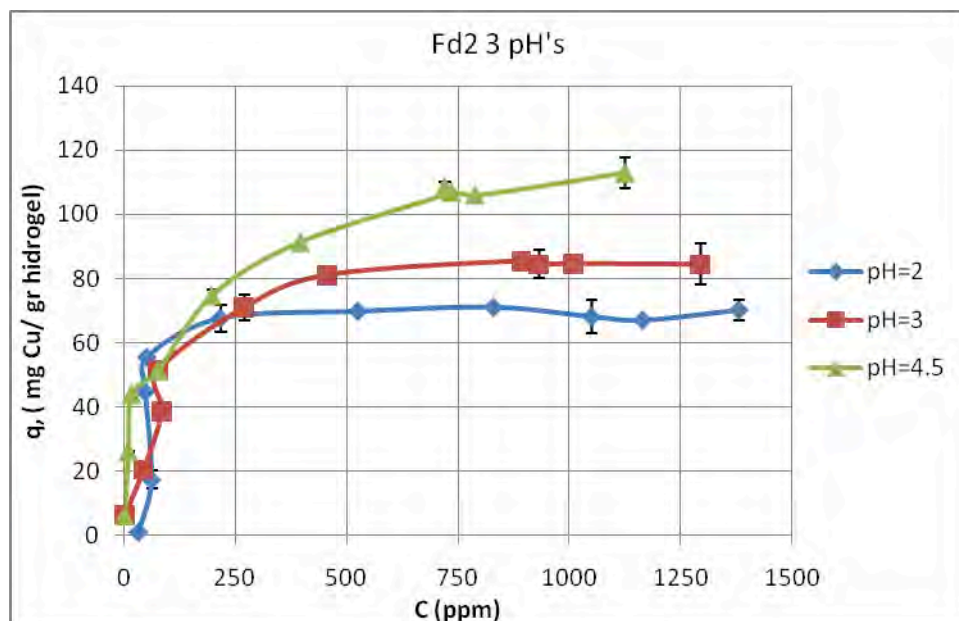


Figura 3. Isotermas de adsorción de Cu(II) para la muestra 10%25% acrilamida-75% ácido acrílico. A tres diferentes valores de pH. (Condiciones experimentales: T = 298K, Vol. solución =25mL, w = 0.15 g de hidrogel)

Conclusiones

Se sintetizaron hidrogeles de ácido acrílico y acrilamida usando tres relaciones molares que proporcionan grupos funcionales carboxilatos (de ácido acrílico) y grupos amida (de la acrilamida) capaces de interactuar con el ion cúprico en solución acuosa. Los hidrogeles que captaron mayor cantidad de metal, fueron los que poseen mayor contenido de ácido acrílico. Se analizó el efecto del pH sobre la captación, determinando que al aumentar el pH, aumenta la captación, aunque dicho valor no debe ser mayor a 5.5, debido a que el metal precipita. La captación de cobre fue mejorada respecto a datos reportados en la literatura utilizando hidrogeles.

Referencias.

Beatty, S. T.; Fischer, R. J.; Hagers, D. L.; Rosenberg, E. A Comparative Study of the Removal of Heavy Metal Ions from Water Using a Silica-Polyamine Composite and a Polystyrene Chelator Resin. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 4402-4408.

Beuvais, R. A.; Alexandratos, S. D. Polymer-supported reagents for the selective complexation of metal ions: an overview. *React. Funct. Polym.* **1998**, 36, 113-123.

Dadhaniya, Pratish V., Patel, Manish P. and Patel, Ranjan G. (2007) 'Copper and Nickel Removal from Aqueous Solutions Using New Chelating Poly[Acrylamide/N-vinyl pyrrolidone/3-(2-hydroxyethyl carbamoyl)acrylic acid] Hydrogels', *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 44:7, 769 –777

Denizli A., Sanli N., Garipcan B., Patir S., and Alsancak G. Methacryloylamidoglutamic acid incorporated porous poly (methyl methacrylate) beads for heavy metal removal. *Ind. Eng. Chem Res.* **2004**, 43, 6095-6101.

El-sayed L., Iskander M., Salem N., Werner R., Haase W., *J. Coord. Chem. Chem Res.* **2003**, 56, 1075-1084.

Friberg, L., Nordberg, G.F. Vouk, B. Eds. *Handbook on the toxicology of metals*, Elsevier ; Amsterdam, The Netherlands 1979.

Kasgöz, H., Kaşgöz, A., Şahin, Ü., Temelli, T. Y., & Bayat, C. 2006. Hydrogels with Acid Groups for Removal of Copper(II) and Lead(II) Ions, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45(1), 117 - 124

Kasgöz, H., Özgümüş, S., & Orbay, M. 2003. Modified polyacrylamide hydrogels and their application in removal of heavy metal ions, *Polymer*, 44, 1785–1793.

Rivas, B. L.; Pooley, S. A.; Maturana, H. A.; Villegas, S. Metal Ion Uptake Properties of Acrylamide Derivative Resins. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 443-447.

Tchobanoglous, G. Levine, Audrey, D., Asano, T. *Water Research*, 25, 8, (1991), 911-922. Size distributions of particulate contaminants in wastewater and their impact on treatability.

WHO **1993**, World Health Organization. *Guidelines for Drinking Water*; Geneva.

"SÍNTESIS DE IONÓMEROS DE POLI(ACRILATO DE BUTILO-co-ACRILATO DE POTASIO Y POLI(ACRILATO DE BUTILO-co-ACRILATO DE PLATA"

¹H. R. Acevedo Parra, ¹S. M. Nuño Donlucas, ¹J. E. Puig Arévalo*

¹Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería (CUCEI), Departamento de Ingeniería Química, puig_jorge@hotmail.com*, Blvd. Marcelino García Barragán N° 1421, col. Olímpica .C.P. 44430. Guadalajara Jalisco México. Tel. (33)1378 5900, ext.7534 y 7536.

En este trabajo se presentan resultados de la síntesis y caracterización de ionómeros de poli(acrilato de butilo-co-acrilato de potasio) (PAB-co-AK) y poli(acrilato de butilo-co-acrilato de plata) (PAB-co-AAg) vía polimerización en emulsión. Se prepararon varias formulaciones con distintas relaciones monoméricas: 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 en % peso de acrilato de butilo [AB]/acrilato de plata [AAg] y de acrilato de butilo/acrilato de potasio [AK]. Tanto para el PAB-co-AK como para el PAB-co-AAg se obtuvieron datos de la cinética de polimerización evaluada por gravimetría y espectroscopia Raman. Así mismo, se describe el comportamiento térmico y vibracional determinado por calorimetría diferencial de barrido y espectroscopia de infrarrojo, respectivamente.

Introducción

El acelerado desarrollo de la sociedad hace necesario la obtención de nuevos materiales con una amplia variedad de propiedades específicas lo que estimula continuamente la investigación científica. Se requieren nuevos materiales con propiedades que satisfagan las demandas de un mercado cada vez más exigente. Para producir estos materiales a escala industrial, comúnmente se aprovecha la polimerización compartimentalizada en sistemas dispersos.

Los ionómeros son un tipo de polímeros que poseen inusuales propiedades y que están siendo aprovechados en la industria de los recubrimientos. Dichas propiedades son producto de las complejas interacciones electrostáticas que se desarrollan en su interior producto de un balance entre las fuerzas de van der Waals y las atracciones entre los grupos químicos complementarios (típicamente entre iones metálicos y orgánicos)^{1,2}. Con bajas concentraciones de iones se pueden inducir notables modificaciones en las propiedades de polímeros orgánicos incrementando algunas de sus propiedades (como las térmicas, mecánicas y físicas)³. Estos polímeros se pueden sintetizar por convencional copolimerización de un monómero no iónico con pequeñas cantidades de un monómero iónico. Para ello es necesario que el monómero iónico (típicamente obtenido a partir de un monómero con grupos ácidos) sea parcial o completamente neutralizado⁴⁻⁶.

En una serie de trabajos previos, nuestro grupo ha sintetizado ionómeros de poliestireno-co-acrilato de sodio^{7,8}, poliestireno-co-acrilato de litio y poliestireno-co-acrilato de potasio^{9,10}. Sin embargo las propiedades mecánicas de estos ionómeros son relativamente pobres, ya que siguen el comportamiento de un polímero frágil en pruebas de tracción. En este trabajo se reporta la síntesis de dos ionómeros (PAB-co-AK y PAB-co-AAg) por polimerización en emulsión, cuya preparación, hasta donde se ha revisado, no ha sido reportada con anterioridad.

Sección Experimental

Los ionómeros estudiados en este trabajo se prepararon por polimerización en emulsión. Previamente a la reacción de polimerización, los monómeros de AK y AAg se prepararon por neutralización del monómero de ácido acrílico con hidróxido de potasio o nitrato de plata, respectivamente. El avance de la neutralización se determinó por potenciometría a temperatura ambiente hasta detectar un drástico cambio en el pH inicial del precursor monomérico (ácido acrílico). Para la síntesis se utilizó un reactor de dos bocas; en una de las bocas se introdujo la sonda del espectroscopio Raman (para seguir la cinética de polimerización por esta técnica), y en la otra, una manguera para burbujear nitrógeno. La temperatura de reacción fue 60 °C. En la tabla 3.1 se muestran las formulaciones usadas.

Tabla 1. Formulaciones para la reacción de copolimerización de los co-monómeros de AB con AK o AAg.

Mezcla de monómeros: AK ó AAg/ AB	5 g (80/20, 40/60 ó 60/40)
H ₂ O	100 g
Iniciador (KpS)	0.05 g
Acrilato de butilo/AK ó AAg	5 g
Tensoactivo (SDS)	0.5184 g (2.0 cmc)

Durante el proceso de reacción se extrajeron muestras para determinar la conversión por gravimetría. Alternativamente se determinó la cinética de polimerización por espectroscopia Raman. Terminada la reacción los ionómeros de poli(AB-co-AK) y poli(AB-co-AAg) se purificaron evaporando los volátiles y posteriormente lavando el polímero recuperado con agua a 60 °C para eliminar el exceso de tensoactivo. El tratamiento de lavado también fue realizado en las muestras obtenidas a diferentes tiempos para determinar, por gravimetría, el grado de conversión.

Muestras purificadas de los ionómeros al final de la reacción fueron estudiadas por calorimetría diferencial de barrido (en un equipo modelo Q-100 de TA-Instruments) y por espectroscopia de infrarrojo (en un equipo modelo Spectrum One de Perkin Elmer). Los barridos calorimétricos de DSC se obtuvieron a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en muestras que en promedio tenían un peso de 10 mg. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron realizando 100 barridos a una resolución de 4.0 cm⁻¹. Para ello se prepararon películas de los ionómeros, previa disolución de estos (a una concentración de 0.02 g/mL) en tetrahidrofurano (THF) y posterior evaporación del solvente a temperatura ambiente.

Resultados y Discusión

Síntesis de ionómeros de poli(acrilato de butilo-co-acrilato de plata) (PAB-co-AAg) y poli(acrilato de butilo-co-acrilato de potasio) (PAB-co-AK).

Independientemente del sistema estudiado AB/AAg o AB/AK, se encontró que al polimerizar la formulación AB/AK o AB/AAg a la relación 80/20 % peso se formaba un gel. Este gel no se podía aprovechar para alcanzar los objetivos de este trabajo, por lo que esta formulación no fue estudiada. Por otra parte, para la formulación AB/AAg de 20/80 % peso el látex no fue estable, esto es, durante el desarrollo de la polimerización precipitaba el polímero

formado. En las tablas 2 y 3 se muestran las conversiones finales determinadas por espectroscopia Raman y gravimetría para los látex de PAB-co-AAg y PAB-co-AK, respectivamente. Estos látex se han mantenido estables por mas de seis meses.

Tabla 2. Conversión final del PAB-co-PAAg en función de la relación monomérica inicial.

Relación monomérica AB/AAg (% peso)	Espectroscopia Ra % X	Gravimetría % X
60/40	48	45
40/60	47	48

Tabla 3. Conversión final del PAB-co-AK en función de la relación monomérica inicial.

Relación monomérica AB/AK (% peso)	Espectroscopia Ra % X	Gravimetría % X
60/40	68	55
40/60	42	35
20/80	35	31

En general, tanto para el PAB-co-AAg como para el PAB-co-AK se aprecia una buena concordancia entre la conversión determinada por gravimetría y la estimada por espectroscopia Raman. Los resultados obtenidos sugieren que el monómero de acrilato de butilo se incorpora preferencialmente al copolímero y en menor proporción el monómero iónico de AK o AAg.

En las figuras 1 y 2 se muestran espectros infrarrojos de muestras de PAB-co-AAg y PAB-co-AK obtenidas al final de la reacción. Estos espectros se obtuvieron después de purificar las muestras con el procedimiento descrito en la sección experimental. En ambos espectros se aprecian contribuciones espectrales propias de las unidades de AB y de AAg o AK. Así en la figura 1 se muestra el espectro del PAB-co-AAg preparado a una relación monomérica inicial 40/60 % peso. En este espectro destaca la aparición de la banda del grupo carbonilo que se resuelve en 1766 cm^{-1} (propia del AB), mientras que muy cercana, como hombro, se resuelve la banda del grupo carboxilato en 1644 cm^{-1} que es característica del AAg. Muy intensa, en 2920 cm^{-1} aparece la banda debida a las vibraciones de estiramiento de los grupos metileno a la que contribuyen los dos comonómeros. Una banda ancha aparece en las cercanías de 3446 cm^{-1} debida a las vibraciones de grupos hidroxilo. Estos grupos previenen de: (i) moléculas de agua no eliminadas durante el secado de este ionómero, (ii) grupos ácidos del comonómero de ácido acrílico no neutralizados durante la síntesis del comonómero de AAg. Finalmente a menores números de onda aparece un doblete en 1288 y 1184 cm^{-1} debida a las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos C-O-C de las unidades del AB.

Todas las contribuciones espectrales descritas anteriormente aparecen (con ligeros desplazamientos debidos a cambios en el entorno), en el espectro del PAB-co-AK presentado en la figura 2. Los espectros infrarrojos mencionados sugieren claramente que los ionómeros que contienen acrilatos de plata o potasio fueron exitosamente sintetizados.

En las tablas 4 y 5 se listan las temperaturas de transición vítrea del PAB-co-AK y PAB-co-AAg, respectivamente. Independientemente del tipo de ionómero sintetizado, dos temperaturas de transición vítrea fueron detectadas. La Tg encontrada a la menor temperatura delata la existencia de un bloque de PAB, ya que la Tg de este homopolímero es $-49\text{ }^{\circ}\text{C}$.

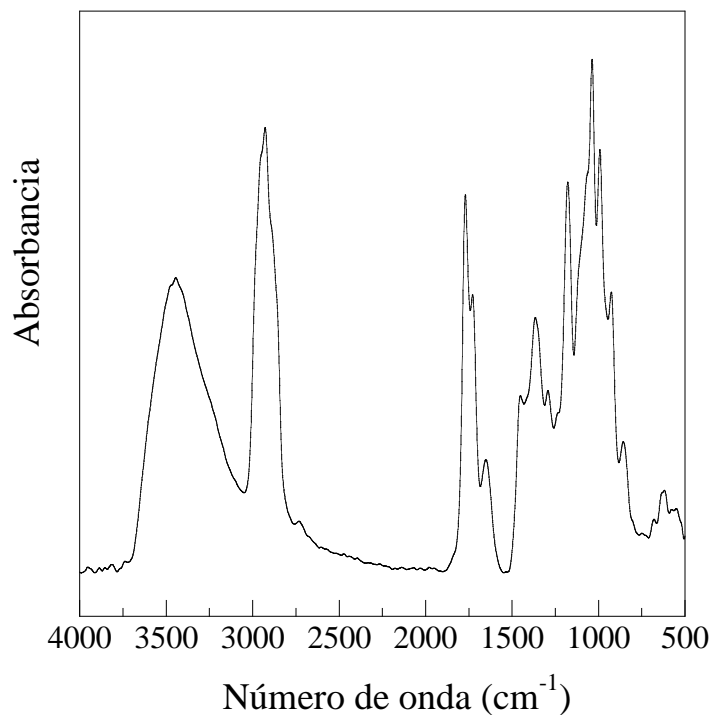


Figura 1. Espectro infrarrojo del PAB-co-AAg sintetizado con una relación de AB/AAg de 40/60 en % peso.

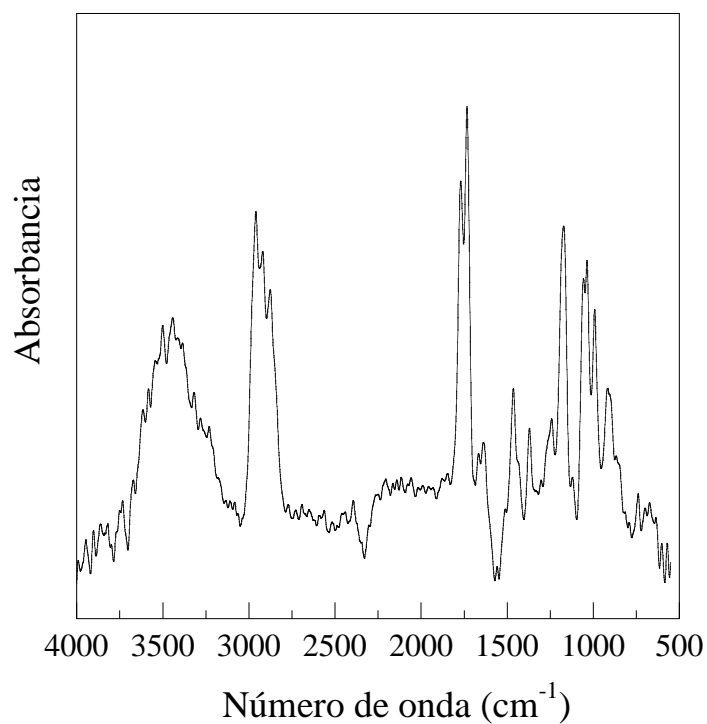


Figura 2. Espectro IR del ionómero de PAB-co-AK sintetizado con una relación inicial de AB/AK de 20/80 en % peso.

Por otra parte, la Tg detectada a mayor temperatura no puede asignarse directamente al relajamiento de un bloque de AAg o AK, ya que la Tg de los polímeros de PAAg o PAK no ha sido reportada con anterioridad. No obstante, el hecho de que la Tg del poli(ácido acrílico) (PAA) sea 106 °C permite suponer que la Tg de cualquiera de los dos homopolímeros metálicos es mayor a la Tg del PAA. Entonces la segunda Tg se supone que es debida a bloques donde co-existen unidades de AB y AAg o AK

Tabla 4. Temperaturas de transición vítrea de los ionómeros de poli(AB-co-AK).

Relación monomérica AB/AK (% peso)	Tg ₁ (°C)	Tg ₂ (°C)
60/40	-47	62
40/60	-47	64
20/80	-43	36

Tabla 5. Temperaturas de transición vítrea de los ionómeros de poli(AB-co-AAg).

Relación monomérica AB/AAg (% peso)	Tg ₁ (°C)	Tg ₂ (°C)
60/40	-39	44
40/60	-43	38

Conclusiones

Por espectroscopia de infrarrojo se comprobó que se sintetizaron ionómeros de PAB-co-AAg y PAB-co-AK. Independientemente del tipo de ionómero sintetizado, un análisis por calorimetría diferencial de barrido, detectó que ambos ionómeros están formados por un bloque rico en unidades de AB y un segundo bloque formado por unidades de AB y AK o AAg. Las conversiones finales son relativamente bajas y para ambos ionómeros dependen de la cantidad inicial de AB. Conforme la formulación inicial se enriquece en AAg o AK la conversión final disminuye.

Referencias

- 1.- W. J. Macknight and T. R. Earnest. *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **16**, 41 (1981).
- 2.- R. W. Dyson, in *Specialty Polymers*, R. W. Dyson, Ed., Chapman and Hall, Londres 1987.
- 3.- A. Eisenberg and M. King, *Ion-Containing Polymers*, Academia Press, Nueva Cork, 1977.
- 4.- R. A. Weiss, S. R. Turner and R. D. Lundberg, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 525 (1985).
- 5.- S. R. Turner, R. A. Weiss and R. D. Lundberg, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 535 (1985).
- 6.- R. A. Weiss, S. R. Turner and R. D. Lundberg, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 549 (1985).

7.- S. Nuño-Donlucas, A. I. Rhoton, S. Corona-Galván, J. E. Puig and E. W. Kaler, *Polymer Bulletin* **30** (2), 207-214 (1993).

8.- S. M. Nuño-Donlucas, L. M. Díaz-Nájera, R. González-Núñez, M. A. Martínez-Rico and J. E. Puig, *J. Appl. Polym. Sci.* **66** (5), 879-889 (1997).

9.- M. M. Castillo-Ortega, T. del Castillo-Castro, V. J. Ibarra-Bracamontes, S. M. Nuño-Donlucas, J. E. Puig and P. J. Herrera-Franco, *Sensors and Actuators: B. Chemical* **125** (2), 538-543 (2007).

10.- T. Del Castillo-Castro, M. M. Castillo-Ortega, I. Villarreal, F. Brown, H. Grijalva, M. Pérez-Tello, S. M. Nuño-Donlucas and J. E. Puig, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **38** (2), 639-645 (2007).

ADHESIVOS PARA MADERA AUTORRETICULABLES A TEMPERATURA AMBIENTE

A. García^{1,2}, B.E. Reyes¹, H. Saade¹ and M.E. Treviño¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, Coah., México, 25253
– breyes@ciqa.mx, hsaade@ciqa.mx, esther@ciqa.mx; ²Fac. de Ciencias Químicas, U. A. de C.
– ana_laura78@hotmail.com

Mediante polimerización en emulsión en semicontinuo se prepararon látex del terpolímero acetato de vinilo (VA)-acrilato de butilo (BA)-isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo (TMI) y se evaluó su desempeño como adhesivos para madera autorreticulables a temperatura ambiente. Se trabajó a 40 °C para evitar la hidrólisis de los grupos isocianato (–NCO) del TMI, utilizando un iniciador de tipo redox compuesto por persulfato de potasio y metabisulfito de potasio. Para estabilizar los látex se utilizó el surfactante aniónico Aerosol EF-800. Resultados preliminares indican que las uniones adhesivas donde se utilizaron los látex funcionalizados con TMI fueron notablemente más resistentes a la humedad que los látex sin funcionalizar.

Introducción

El consumo de látex poliméricos obtenidos mediante la técnica de polimerización en emulsión se incrementa día a día. Lo anterior se debe principalmente a las cada vez más estrictas regulaciones ambientales, las cuales han promovido el cambio continuo de sistemas base solvente por nuevos productos base agua.⁽¹⁾ La industria de los adhesivos es una de las más importantes aplicaciones para los látex de poli(acetato de vinilo), PVA, especialmente para la manufactura de productos de madera. Estos látex tienen como ventajas su bajo costo, sencillez en el proceso de aplicación y efectos ambientales mínimos, sin embargo, tienen como desventajas su fragilidad, por lo que requiere el uso de plastificantes en la formulación del adhesivo, y su baja resistencia a la humedad.⁽²⁾

Los adhesivos base agua están formados por partículas de polímero estabilizadas con surfactante, dispersas en una solución acuosa. Una vez aplicados, el agua se evapora y se forma una película. Durante la formación de la película es de gran importancia el grado de difusión de las cadenas poliméricas de una partícula a otra, ya que de ello depende su resistencia mecánica.⁽³⁾ En general, para que una película tenga buenas propiedades mecánicas, las moléculas del polímero deben tener un peso molecular muy alto, o bien, estar entrecruzadas con enlaces químicos adicionales.⁽⁴⁾

El isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo, TMI, es un monómero bifuncional que combina una insaturación vinílica con un grupo isocianato, –NCO, de tal manera que puede reaccionar con el doble enlace para formar un copolímero y, posteriormente, reaccionar con el grupo –NCO para generar el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas.^(5,6) Mohammed y col.⁽⁷⁾ prepararon películas a partir de látex del terpolímero formado por metacrilato de metilo, acrilato de butilo (BA) y TMI, encontrando que sus propiedades mecánicas fueron mejores.

El TMI también ha sido utilizado para funcionalizar polímeros que puedan funcionar como compatibilizantes en mezclas de polímero con partículas de madera. Trejo-O'Reilly y col. modificaron superficialmente fibras de celulosa mediante la reacción de los grupos –OH en la superficie de las fibras con los –NCO de copolímeros de TMI con estireno.^(8,9) Por otra parte, Guo y col. lograron mejorar la adhesión interfacial en mezclas de polipropileno (PP) con polvo de madera utilizando como agente compatibilizante PP injertado con TMI.⁽¹⁰⁾

Con base en lo anteriormente expuesto, en el presente documento se presentan los resultados preliminares de la evaluación como adhesivos para madera de látex de P(VA-BA) funcionalizados con TMI y estabilizados con el surfactante aniónico EF-800. En un trabajo anterior se encontró que, independientemente del tipo de surfactante empleado, dodecil sulfato de sodio (SDS) o dodecil bencensulfonato de sodio (SDBS), los látex de P(VA-BA-TMI) fueron muy inestables durante su almacenamiento y que, el hinchamiento de las partículas con agua propició la hidrólisis de los grupos –NCO del TMI, ocasionando un prematuro e indeseable entrecruzamiento de las cadenas poliméricas.⁽¹¹⁾

Sección Experimental

Materiales y Reactivos

Los monómeros, VA y BA (ambos de Aldrich), fueron destilados a presión reducida y posteriormente protegidos de la luz y almacenados a 4 °C. El resto de los reactivos se utilizó sin purificación adicional. El TMI (monómero bifuncional), el bicarbonato de sodio (buffer), el persulfato de potasio y el metabisulfito de potasio (oxidante y reductor del iniciador tipo redox), fueron adquiridos en Aldrich. El Aerosol EF-800 (surfactante aniónico) fue de Cytec. El agua utilizada fue destilada y posteriormente desionizada en una columna de intercambio iónico de Cole-Parmer. Durante la polimerización se burbujeó el sistema de reacción con nitrógeno UAP de Infra para eliminar el oxígeno.

Equipo

Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en un reactor de vidrio enchaquetado de 500 mL, equipado con un sistema de reflujo y un agitador mecánico. La adición del iniciador y del monómero se hizo en semicontinuo utilizando bombas de infusión KDSscientific. Para la evaluación de las probetas de madera adheridas con los látex se utilizó una máquina universal United con una celda de fuerza con capacidad de 500 lbf.

Metodología

En la Tabla 1 se presenta la formulación base que se utilizó para llevar a cabo las polimerizaciones. Se trabajó a 40°C para evitar la hidrólisis de los grupos –NCO del TMI. La relación en peso VA/BA fue de 50/50 y se mantuvo constante cuando se estudió el efecto de la concentración del TMI. Primeramente, se cargó al reactor parte del agua y la totalidad del EF-800, el bicarbonato de sodio y el VA. El agua restante se utilizó para preparar soluciones individuales del oxidante y del reductor. La mezcla se burbujeó con nitrógeno durante 1.5 h, al tiempo que se agitaba suavemente a 50 rpm y se hacía pasar por la chaqueta del reactor agua fría. Pasado este tiempo, se inició el paso de agua caliente por la chaqueta hasta alcanzar la temperatura de reacción de 40 °C, momento en el cual se incrementó la velocidad de agitación a 200 rpm y se inició la adición del monómero (mezcla de BA con TMI) y de las soluciones del oxidante y del reductor. El burbujeo con nitrógeno se continuó hasta el final de la reacción. Para evaluar las propiedades adhesivas

de los látex, se pegaron abatelenguas de madera de pino a modo de probetas y se llevaron a una prensa donde se sometieron a una carga de 15 ton a 60 °C durante 15 horas. La fuerza necesaria para que fallara la unión adhesiva se determinó a una velocidad de prueba de 2 in/min y una separación de mordazas de 4 in. También se determinó el tiempo necesario para separar la unión adhesiva colocando las probetas en un baño de agua hirviendo.

Tabla 1. Formulación utilizada en las polimerizaciones en emulsión en semicontinuo a 40°C.

Componente	Peso (g)
Surfactante (EF-800) ^a	10.00
Acetato de Vinilo	122.50
Acrilato de Butilo	122.50
TMI ^b	variable
Bicarbonato de sodio	0.50
Persulfato de potasio	1.25
Metabisulfito de potasio	1.25
Agua	250.00

^a Mezcla de sulfosuccinatos libre de alquilfenoles al 50% en peso en agua.

^b 0, 2 y 5% en peso con respecto a la mezcla total de monómeros.

Resultados y Discusión

Se llevaron a cabo pruebas de polimerización con el propósito de determinar las condiciones de reacción que permitieran una conversión global del monómero superior al 98 %. Con el propósito de obtener un copolímero de composición homogénea y asegurar la conversión total del monómero, se siguió la estrategia de cargar al reactor la totalidad del VA (monómero menos reactivo) y adicionar en semicontinuo la totalidad del BA (monómero más reactivo),⁽¹³⁾ ya que existe una gran diferencia entre las relaciones de reactividad de ambos monómeros.⁽¹²⁾ Para lograr lo anterior, se estudió el efecto de la velocidad de adición del monómero e iniciador, encontrándose que eran suficientes un tiempo de adición 8 h para el monómero y 8.5 h para las soluciones de iniciador. Una vez establecido lo anterior, se llevaron a cabo las polimerizaciones donde se varió la concentración de TMI. Se dio seguimiento al diámetro de partícula de los látex durante su almacenamiento y se encontró que fueron estables después de 2 meses.

Pruebas preliminares donde se evaluó el desempeño de los látex como adhesivo para madera indican que la presencia del TMI incrementó notablemente la resistencia a la humedad del polímero. Al sumergir en agua hirviendo las probetas de madera; aquéllas que fueron unidas con el copolímero P(VA-BA) sin funcionalizar se despegaron en un tiempo menor que 1 min, mientras que aquéllas unidas con los copolímeros que contenían 2 y 5 % en peso de TMI, permanecieron sin despegarse más de 150 h. En las pruebas de resistencia a la tensión, a pesar de que el error en las mediciones fue considerable, se encontró un claro efecto directo de la concentración de TMI sobre la fuerza necesaria para despegar las probetas de madera (Fig. 1).

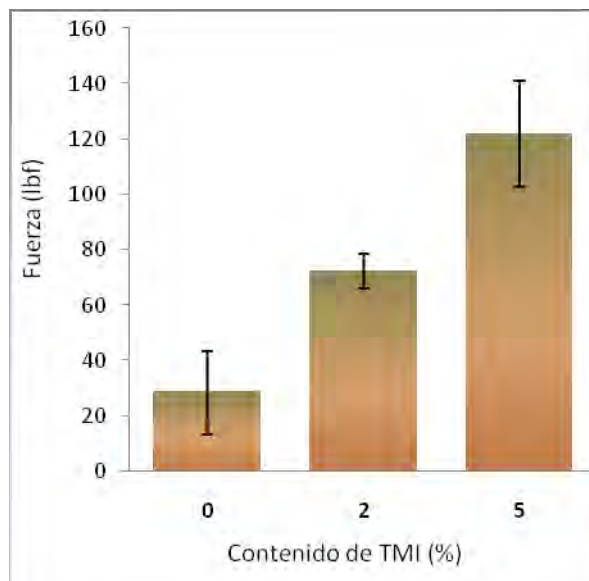


Figura 1. Efecto de la concentración de TMI sobre la resistencia a la ruptura de las uniones de adhesivo en probetas de madera de pino.

Por una parte, el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas generado por el TMI mediante el mecanismo propuesto por varios grupos de investigación,^(5,14,15) donde ocurre la formación de una unión tipo urea por la reacción entre un grupo $-NCO$ y la amina resultante de la hidrólisis de otro grupo $-NCO$; pudo haber incrementado la fuerza cohesiva del polímero. Por otra parte, la reacción entre los grupos $-NCO$ del TMI con los grupos $-OH$ en la superficie de las probetas de madera; pudo haber incrementado la fuerza adhesiva del polímero. Los resultados hasta ahora alcanzados son satisfactorios, sin embargo, es necesario continuar con el estudio para establecer las mejores condiciones del proceso de polimerización y estudiar el efecto de otras variables como la relación VA/BA, el contenido de sólidos, etc.

Conclusiones

Se prepararon látex del terpolímero P(VA-BA-TMI) mediante polimerización en emulsión con la adición en semicontinuo del BA y del iniciador. Los látex obtenidos fueron coloidalmente estables durante su polimerización y permanecieron estables durante 2 meses de almacenamiento, por lo que se considera que el surfactante aniónico EF-800 es adecuado para la estabilización de este tipo de látex. Resultados preliminares donde se evaluó su desempeño como adhesivo para madera indican que la presencia del TMI mejoró notablemente la resistencia a la humedad de las uniones de adhesivo.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT el apoyo económico otorgado a través del Proyecto 101991.

Referencias

1. W. P. Weizer, *Emulsion Polymers*, The Freedonia Group, Inc., Cleveland, OH., 1996.
2. L. Qiao, A.F. Easteal, C.F. Bolt, P.K. Coveny and R.A. Franich, *Pigment & Resin Technol.* 2000, 29, 152.
3. K. Massow, W. Karmann and G. Kiessling, U.S. Patent 5 194 455 (1993).
4. *Handbook of Plastic Materials and Technology*, John Wiley & Sons, New York, 1990.
5. S. Mohammed, E.S. Daniels, A. Klein and M.S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 61, 911.
6. R.W. Dexter, R. Saxon and D.S. Fiori, *J. Coat. Tech.* 1986, 58, 43.
7. S. Mohammed, E.S. Daniels, L.H. Sperling, A. Klein and M.S. El Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 66, 1869.
8. J.A. Trejo-O'Reilly, J.Y. Cavaille and A. Gandini, *Cellulose* 1997, 4, 305.
9. J.A. Trejo-O'Reilly, J.Y. Cavaille, M. Paillet, A. Gandini, P. Herrera-Franco and J. Cauich, *Polymer Composites* 2000, 21, 65.
10. C.G. Guo and Q.W. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, 109, 3080.
11. M.E. Treviño, J.C. Ramírez, H. Saade, R.G. López and L. Ríos, to be published in *Macromolecular Symposia*.
12. P. Bataille and H. Bourassa, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 1989, 27, 357.
13. H.Y. Erbil, *Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers*, CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, 2000; p. 180.
14. P.A. Lovell and J. Yoon, *J. Macromol. Sci. Part B: Phys.* 2005, 44, 1041.
15. P.A. Lovell and J. Yoon, *J. Macromol. Sci. Part B: Phys.* 2005, 44, 1065.

ELABORACIÓN DE NANO-PARTÍCULAS DE PLA VÍA EMULSIÓN-EVAPORACIÓN: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE PVA E INFLUENCIA DE LA MEZCLA PVA-SDS DURANTE ALMACENAMIENTO

J.C. Ramirez-Contreras¹, E. Saldívar-Guerra¹, E.L. Vargas-Reves¹

¹*Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Departamento de Procesos de Polimerización, Saltillo, Coahuila, México – jramirez@ciqa.mx; esaldivar@ciqa.mx; edna.vargas@gmail.com*

Se estudio el efecto de la concentración de estabilizador a dos velocidades de agitación durante la elaboración de nano-partículas de poli (ácido láctico) (PLA) vía emulsión-evaporación. Como estabilizador coloidal se utilizó el poli (alcohol vinílico) (PVA) de Mw=31,000-50,000 en concentraciones de 3, 6, 9, 12 y 15 g/L agua a 13,500 y 17,500 rpm de agitación. Cada emulsión fue dividida en dos partes, la primera parte llamada testigo estuvo estabilizada únicamente con PVA (estabilizador estérico) mientras que la segunda parte además de tener PVA se le agregó una concentración conocida de dodecilsulfato de sodio (SDS) (estabilizador electrostático), como mezcla PVA-SDS se formó un estabilizador de tipo electroestérico. Cada emulsión se almacenó a temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$) por más de 30 días. La relación de la mezcla PVA-SDS para cada concentración de PVA se determinó previamente por tensión interfacial, donde de acuerdo a mediciones de viscosidad y densidad de la mezcla PVA-SDS en medio acuoso, se confirmó que el incremento en los valores de viscosidad con respecto al de los componentes puros (PVA ó SDS) se atribuyó a la asociación que existió entre las moléculas de PVA y SDS y no a la influencia de una mayor concentración de estabilizador como mezcla (valores de densidad muy semejantes al de los componentes puros). En este trabajo se analiza y discute el rol que desempeña la concentración de PVA y la velocidad de agitación durante la elaboración de las nano-partículas de PLA, así como la influencia de la mezcla PVA-SDS como estabilizador electroestérico durante almacenamiento.

Introducción

Hoy en día, los polímeros biodegradables han tomado una gran importancia dentro del área biomédica debido a sus cortos tiempos de vida y a su biocompatibilidad, es por eso que han sido aplicados de diversas maneras tales como material para suturas, material para implantes médicos y en la elaboración de nano-partículas para la liberación controlada de fármacos, entre otras.¹⁻⁴ Dentro de los polímeros sintéticos más utilizados, y aprobados por la Food and Drugs Administration (FDA), se encuentran los poliésteres derivados del ácido láctico (LA), del ácido glicólico (GA), de la ϵ -caprolactona (CL) y sus copolímeros.⁵⁻⁷ El Poli (ácido láctico) (PLA), debido a sus grandes propiedades químicas y físicas, es el polímero biodegradable y biocompatible más importante.

Como se mencionó anteriormente, una de las tantas aplicaciones de los polímeros biodegradables y biocompatibles es en la elaboración de nano-partículas para la liberación controlada de fármacos, entre los que destaca el PLGA.⁸ Dicho material ha sido de gran interés en el campo de la investigación debido a su prometedor futuro en el tratamiento de enfermedades, tales como el cáncer. Los métodos para la elaboración de las nano-partículas se pueden dividir en dos partes: Aquellos en los que se parte de los monómeros (polimerización en emulsión y microemulsión, entre otras); y aquellos en los que se parte de polímeros pre-formados (emulsión-evaporación, emulsión-Difusión, entre otros).⁸

En el método de emulsión- evaporación el polímero se disuelve en un solvente orgánico (ej. acetato de etilo) el cual se mezcla y emulsiona a altas velocidades de agitación en una solución acuosa de estabilizador (ej. poli (alcohol vinílico), PVA). Posteriormente se evapora el solvente para obtener las nano-partículas. Entre los estabilizadores que se utilizan se encuentran los de tipo aniónico, catiónicos y no iónicos siendo éstos últimos lo de mayor uso y entre los de la familia PVA. Bao y col.⁹ han reportado que al mezclar PVA con surfactantes no iónicos (Metilcelulosa) se da una fuerte interacción entre ellos, además Ramírez y col.¹⁰ han reportado el uso de la mezcla PVA-dodecilsulfato de sodio (SDS) como estabilizador en una polimerización de estireno evitando la coagulación de las partículas de polímero y logrando un tamaño de partículas del orden de cientos de nanómetros. Este resultado se le atribuyó a que las moléculas de SDS al asociarse con las moléculas de PVA ocasionaron que estas últimas se extendieran para dar origen a un mecanismo de estabilización electroestérico.

En el presente trabajo se analiza el efecto de la concentración de PVA durante la elaboración de las nano-partículas utilizando diferentes velocidades de agitación, así como la influencia de la mezcla PVA-SDS como estabilizador electroestérico durante el almacenamiento de las nano-partículas.

Parte Experimental

Reactivos

Se utilizó Poli (ácido láctico) (PLA), Acetato de etilo >99% Aldrich como solvente, y como tensoactivos se utilizaron el PVA hidrolizado al 87-89% con un Mw de 31,000-50,000 de Aldrich y el SDS con una pureza $\geq 99\%$ marca Fluka. Todos los reactivos se utilizaron tal y como se recibieron de los proveedores y el agua que se utilizó fue destilada y desionizada haciéndose pasar por columnas de intercambio iónica Cole-Parmer.

Equipos

Se hicieron mediciones de la tensión interfacial en un Tensiómetro Sigma 703 utilizando el método del anillo de Du Nouy a una temperatura de 25°C utilizando acetato de etilo como fase orgánica y utilizando soluciones acuosas de los tensoactivos PVA y SDS variando la concentración del PVA en un rango de 3g/L a 15g/L y la concentración de SDS en un rango de 0.33g/L a 24g/L.

Se llevó a cabo la medición de la viscosidad y de la densidad de las soluciones acuosas de PVA, SDS y la mezcla de ambos tensoactivos variando la concentración de éstos. Para llevar a cabo esta medición se utilizó un Micro viscosímetro automatizado Anton-Paar tipo AmVn adaptado a un densímetro Anton-Para tipo DMA 5000 y la temperatura a la que se llevó a cabo la medición fue a 25°C.

Otros equipos que se utilizaron fueron el homogenizador Ultra-Turrax T25 IKA, un rotavapor Yamato BM100, un dispersor de luz Zetasizer nano-S90 de Malvern Instruments y un microscopio Nikon a 400x,

Elaboración de nano-partículas

Primero se preparó una solución de PLA en Acetato de etilo al 5% (W/W). Después, en un vaso de precipitado se colocaron 285g de una solución acuosa de PVA con una concentración de 3, 6, 9, 12 y 15g/L y 300g de la solución de PLA en acetato de etilo. El

polímero se emulsificó con un homogenizador Ultra-Turrax a temperatura ambiente y a dos velocidades las cuales fueron 13,500 rpm y 17,500 rpm durante un periodo de 3 min. Posteriormente, el látex se colocó en el rotavapor hasta eliminar el solvente de las nanopartículas.

El látex resultante estabilizado con PVA se dividió en dos partes: una parte se tomó como testigo mientras que a la parte se le adicionó una concentración conocida de SDS. Ambos látices fueron almacenados a temperatura ambiente con la intención de evaluar la influencia de los tensoactivos utilizados como estabilizadores coloidales.

Para evaluar el efecto de la concentración de PVA y de la mezcla PVA-SDS en los látices almacenados se determinó el Dp por dispersión de luz.

Resultados y Discusión

Medición de Tensión Interfacial

En la Fig. 1 se muestra una gráfica de la tensión interfacial a una temperatura de 25°C de las soluciones acuosas de SDS y PVA, en función de su concentración, utilizando acetato de etilo como fase orgánica. También se muestra la tensión al tener PVA (concentraciones de 3, 6, 9, 12 y 15 g/L) adsorbido en la interfase agua/acetato de etilo y a la cual se le agregó cantidades conocidas de SDS. En todas las mediciones con las diferentes concentraciones de PVA Se observó un incremento muy marcado en la tensión interfacial utilizando bajas concentraciones de SDS, después se observó un valor máximo de tensión cuando la concentración de SDS es de 1 g/L, donde finalmente la tensión disminuyó gradualmente mientras la concentración de SDS aumentó.

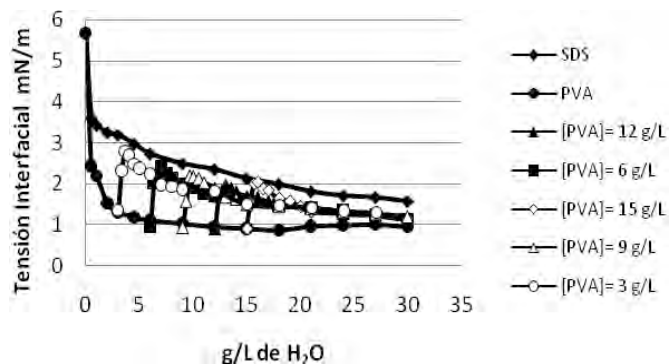


Figura 1- Gráfica de tensión interfacial de soluciones acuosas de SDS, PVA y la mezcla PVA-SDS utilizando acetato de etilo como fase orgánica a 25°C.

Esto se debe a que algunas cadenas de PVA que se encontraban adsorbidas en la interfase (agua/acetato de etilo) tienden a desorberse parcialmente al agregar SDS probando que existe una interacción entre estos dos estabilizadores dando lugar a una asociación de tipo electrostática, esto coincide con lo que reporta Ramírez y col.^{10, 11} quienes manifestaron que las moléculas de SDS tuvieron preferencia a asociarse con las moléculas de PVA en lugar de adsorberse en la interfase (agua/tolueno).

Medición de Densidad y Viscosidad

El análisis de la densidad y de viscosidad se realizó a una temperatura de 25°C y utilizando concentraciones de PVA y SDS entre 0.5 y 30 g/L, excepto en el caso de analizar la mezcla PVA-SDS, donde se utilizó una concentración constante de SDS de 1 g/L y se varió la concentración de PVA entre 0.5 y 30 g/L. Los resultados se encuentran en la Fig. 2 donde se puede observar que la densidad permaneció aproximadamente constante al utilizar PVA y SDS por separado al igual que con la mezcla de ambos.

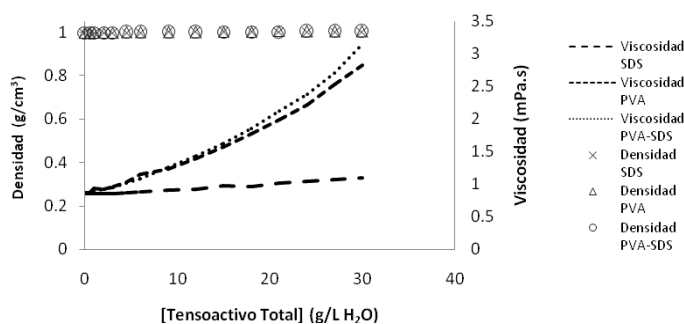


Figura 2- Evolución de la viscosidad y densidad de las soluciones acuosas de SDS, PVA y PVA-SDS en función de la concentración a 25°C.

En cuanto a la viscosidad, se pudo apreciar que al analizar la solución acuosa de PVA la viscosidad se incrementó considerablemente en comparación con la viscosidad obtenida con la solución de SDS, y esto es debido a que el peso molecular del PVA es mucho mayor que el peso molecular del SDS. También es posible observar que la viscosidad de la solución de PVA aumenta conforme la concentración de PVA incrementa. Al analizar la solución acuosa de la mezcla PVA-SDS se observó que la viscosidad de la solución de la mezcla fue mayor que cuando solo se utiliza uno de los estabilizadores y también se notó la tendencia de incremento de la viscosidad conforme se incrementa la concentración de PVA. Este aumento en viscosidad se puede atribuir a que efectivamente se dio una interacción entre los estabilizadores.

Elaboración de nano-partículas

Para la elaboración de nano-partículas se utilizaron las siguientes concentraciones de PVA: 3, 6, 9, 12 y 15 g/L, y dos velocidades de agitación las cuales fueron 13,500 rpm y 17,500 rpm. Al utilizar concentraciones de PVA de 15, 12 y 9 g/L se obtuvieron látices con un contenido de sólidos del 5%, al utilizar la concentración de 6 g/L se observó una pequeña cantidad de PLA precipitado y el contenido de sólidos del látex fue del 4%, por último se observó que al utilizar una solución de PVA de 3 g/L las nano-partículas fueron coloidalmente inestables y sedimentaron al momento de intentar extraer el solvente en el rotavapor. Lo que sucedió al momento de utilizar las dos concentraciones más bajas de PVA fue que la cantidad de utilizada de estabilizador no fue la suficiente para poder estabilizar el látex.

En general se obtuvieron Dp del orden de cientos de nanómetros lo cual es importante para la aplicación que se le quiere dar a las nano-partículas.⁶ Al medir el Dp inicialmente, se

observó claramente que entre mayor fue la velocidad de agitación y la concentración de PVA se logró tener un Dp menor, lo cual coincide con los reportado en la literatura.^{12, 13} En la Tabla 1, donde se resumen los Dp obtenidos inicialmente, se muestran como al aumentar la velocidad de agitación de 13,500 a 17,500 rpm se logró tener una reducción aproximada en el Dp de 100nm en la mayoría de los casos, y con lo referente a la concentración de PVA cuando se utilizó la concentración de PVA de 15 g/L el promedio del Dp estuvo alrededor de 460.7 nm y al utilizar una concentración de PVA de 6 g/L se obtuvieron promedios de Dp alrededor de 700 nm.

Tabla 1- Resumen de los Dp iniciales variando la velocidad de agitación (13,500rpm y 17,500rpm) y la concentración de estabilizador (6, 9, 12, 15 g/L)

[PVA] g/L	Estabilizado con PVA (A)		Estabilizado con mezcla PVA-SDS (B)	
	Dp inicial		Dp inicial	
	13,500 rpm	17,500 rpm	13,500 rpm	17,500 rpm
6	661.8	701.8	654.5	669.2
9	590.2	557.6	591.3	548.6
12	616.8	503	592.3	482
15	574	460.7	569	470

Cabe manifestar que conforme pasó el tiempo de almacenamiento parte del polímero que se encontraba disperso coloidalmente tendió a sedimentar, también se dio una disminución en el diámetro de partícula (ver ejemplo en la Fig. 3), esto fue contrario a lo esperado y a lo reportado para látices obtenidos mediante polimerización en emulsión¹⁵, lo cual nos dice que en el comportamiento típico de inestabilidad coloidal las nano-partículas de polímero tienden a coagular entre sí para disminuir su área superficial en incrementar la cobertura del estabilizador si después de esto no se logran estabilizar tienden a sedimentarse. Este comportamiento, tanto en los látices con solo un estabilizador como en los látices con la mezcla PVA-SDS puede explicarse de la siguiente manera: no fue posible estabilizar el PLA ni con la presencia de la mezcla PVA-SDS como estabilizador electroestérico.

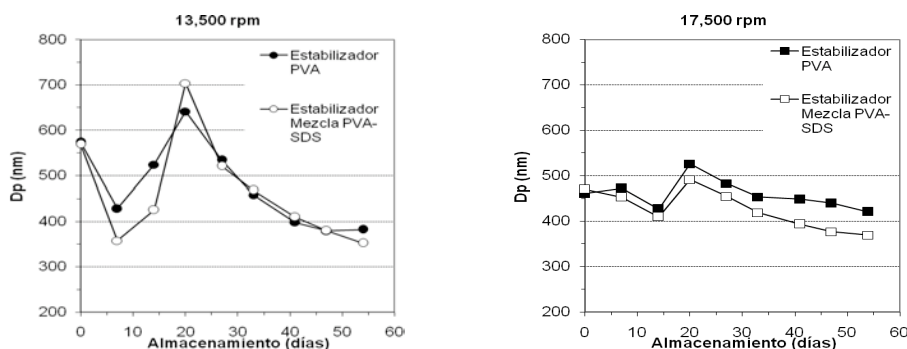


Figura 3- Evolución del Dp al variar la velocidad de agitación y al utilizar como estabilizador PVA (15g/L) y la mezcla PVA-SDS ([PVA]= 15 g/L, [SDS]=1 g/L) a una temperatura ambiente durante almacenamiento.

Cabe mencionar que en algunas de las muestras testigo (solo contienen PVA como estabilizador) se observó el crecimiento de un hongo, por lo que se tomó una muestra de él y se mandó analizar teniendo como resultado un hongo del género *Penicillium*. Este hongo se encuentra generalmente en el medio ambiente. En la Fig. 4 se muestra la fotografía del hongo.



Figura 4- Fotografía del hongo tomada en el microscopio a 400X.

Conclusiones

Con la realización de este trabajo, una de las conclusiones a las que se llegó, fue que al tener una mezcla de PVA y SDS se da una asociación entre sus moléculas lo cual fue posible confirmar mediante la realización de mediciones de viscosidad, densidad y tensión interfacial de soluciones acuosas de PVA, SDS y la mezcla PVA-SDS.

Otra de las conclusiones a las que se llegó fue que la velocidad de agitación y la concentración de estabilizador son dos factores muy importantes que influyen el tamaño de partícula ya que al aumentar la velocidad de agitación y la concentración de PVA se lograron D_p menores. En cuanto a la estabilidad de las nano-partículas se concluyó que la concentración de estabilizador si afecta a la estabilidad del látex ya que entre menor fue la concentración de PVA menor fue la estabilidad del látex.

Finalmente, el uso de la mezcla PVA-SDS no influyó en la estabilidad del látex durante el almacenamiento ya que el comportamiento de éste al utilizar PVA como estabilizador fue muy similar al obtenido al utilizar la mezcla PVA-SDS.

Agradecimientos

Se agradece enormemente al Dr. Antonio Ledesma Pérez y a la LCQ Gabriela Padrón Gamboa por su gentil colaboración en la identificación del hongo encontrado en nuestras muestras.

Referencias

1. D. K. Gilding, A. M. Reed, *Polymer*, 1979, 20, 1459-1464.
2. R. Mehta, V. Kumar, H. Bhunia, S. N. Upadhyay, *Journal of Molecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 2005, 45, 325-349.
3. P. A. Gunatillake, R. Adhikari, *European Cells and Materials*, 2003, 5, 1-16.
4. Wasserman et al, U.S. Patent 3,839,297.
5. F. Gu, A. Z. Wang, R. Karnik, *Nanotoday*, 2007, 2&3, 14.
6. K. Avgoustakis, *Current Drug Delivery*, 2004, 1, 321-333.

7. M. KİREMİTÇİ-GÜMÜŞDERELİOĞLU, G. DENİZ, *Turk J Chem*, 1999, 23, 153-161.
8. C. E. Astete, C. M. Sabilov, *J. Biomater. Sci. Polymer Edn*, 2006, 17, No. 3, 247-289.
9. H. Bao, L. Li, L. H. Gan, H. Zhang, *Macromolecules*, 2008, 41, 9406-9412.
10. J. C. Ramírez, J. Herrera, V. González, *Polymer*, 2006, 47, 3336-3343.
11. J. C. Ramírez, J. Herrera, *European Polymer Journal*, 2007, 43, 3819.
12. Y. Konan, R. Gurny, E. Allemann, *E. Int. J. Pharm*, 2002, 233, 239.
13. S. Lee, J. Jeong, S. Shin, J. Kim, Y. Chang, K. Lee, *Colloid Surf. A*, 2005, 255, 19.
14. M. Julienne, M. Alonso, J. Gomez, J. Benoit, *Drug. Deliv. Ind. Pharm.*, 1992, 18, 1063.
15. R. G. Gilbert, *Emulsion Polymerization*, Academic Press Inc., 1995.

ELABORACIÓN DE NANO-PARTÍCULAS DE PLA VÍA EMULSIÓN- EVAPORACIÓN: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN Y TIPO DE PVA E INFLUENCIA DE LA MEZCLA PVA-SDS DURANTE ALMACENAMIENTO

E.L. Vargas-Reyes¹, J.C. Ortiz-Rodríguez^{1,2}, P.J. Hernández-Belmares^{1,2}, J.C. Ramirez-Contreras¹

¹*Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Departamento de Procesos de Polimerización, Saltillo, Coahuila, México – jramirez@ciqa.mx; edna.vargas@gmail.com; ²Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, Saltillo, Coahuila, México.*

Se estudió el efecto de la concentración y tipo de estabilizador a dos velocidades de agitación durante la elaboración de nano-partículas de poli(ácido láctico) (PLA) vía emulsión- evaporación. Como estabilizador se utilizó el poli(alcohol vinílico) (PVA) con pesos moleculares de 13,000-23,000 y 85,000-124,000 en concentraciones de 3, 9 y 15 g/L agua a 13,500 y 17,500 rpm de agitación. Cada emulsión fue dividida en dos partes, la primera parte llamada testigo estuvo estabilizada con PVA (estabilizador estérico) mientras que la segunda parte además de tener PVA se le agregó una concentración conocida de dodecilsulfato de sodio (SDS) (estabilizador electrostático), como mezcla PVA-SDS se formó un estabilizador electroestérico. Cada emulsión se almacenó a temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$) por más de 30 días. La relación de la mezcla PVA-SDS para cada concentración de PVA se determinó previamente por tensión interfacial, donde de acuerdo a mediciones de viscosidad y densidad de la mezcla PVA-SDS en medio acuoso, se confirmó que el incremento en los valores de viscosidad con respecto al de los componentes puros (PVA ó SDS), se atribuyó a la asociación que existió entre las moléculas de PVA y SDS y no a la influencia de una mayor concentración de estabilizador como mezcla (valores de densidad muy semejantes al de los componentes puros). En este trabajo se analiza y discute el rol que desempeña el peso molecular y la concentración de PVA durante la elaboración de las nano-partículas de PLA variando la velocidad de agitación, así como la influencia de la mezcla PVA-SDS como estabilizador electroestérico durante almacenamiento.

1.- Introducción

En las últimas décadas se han desarrollado nuevos polímeros que por ser biocompatibles y biodegradables han tenido alguna aplicación en el campo de la medicina¹. Entre los polímeros biocompatibles y biodegradables de origen sintético aceptados por la Food and Drug Administration (FDA) se encuentran el poli(ácido láctico) (PLA, siglas en inglés), el poli(ácido glicólico) (PGA, siglas en inglés) y poli(láctico-co-glicólico) (PLGA, siglas en inglés)^{1,2}.

El PLA es un biomaterial que se ha utilizado en suturas, reparación de meniscos y fijaciones ortopédicas, mientras que el PGA debido su rigidez se ha utilizado eventualmente en suturas. En contraste, el PLGA es un biomaterial que presenta diferentes propiedades a sus respectivos homopolímeros (PLA y PGA), por lo que su aplicación en el área médica se ha enfocado a fines mucho más específicos. Un ejemplo de esto último es el uso del PLGA en forma de nano-partículas como una alternativa prometedora en la liberación de ciertos agentes bioactivos en el tratamiento de pacientes con cáncer^{3,4}.

Cuando la elaboración de las nano-partículas se lleva a cabo partiendo del polímero formado y no desde la síntesis del mismo, diversos métodos tradicionales se han utilizado (emulsión- evaporación, emulsión- difusión, nano- precipitación y salino)⁴. En el caso específico del método emulsión- evaporación, el polímero previamente disuelto en un solvente orgánico (ejemplo: acetato de etilo), se emulsiona en una solución acuosa de estabilizador lo que por medio de evaporación del solvente orgánico se induce a su formación. Cabe manifestar que independientemente del método utilizado, la elaboración

de las nano-partículas estará en función de diversos parámetros tales como la velocidad de emulsificación además del tipo y concentración de estabilizador, entre otros⁴.

Se ha reportado^{5,6} que al incrementar la velocidad de agitación se originan nano-partículas de polímero de menor tamaño. Entre los estabilizadores utilizados se encuentran los de tipo aniónico, catiónico o no iónicos siendo estos últimos los de mayor uso y en particular los de la familia PVA⁴. Al respecto, Julienne y col.⁷ estudiaron el efecto de concentración PVA encontrando que el tamaño de la nano-partículas era menor a medida que la concentración aumentaba. Por otra parte, Ramirez y col.^{8,9} reportaron que utilizar PVA como estabilizador al polimerizar en minisuspensión estireno, se originaban partículas de poli(estireno) coloidalmente inestables las cuales coagulaban (tamaño de varias micras). No obstante, dicha estabilidad mejoró considerablemente al utilizar la mezcla PVA-SDS lo que evitó la coagulación y dio origen a partículas del orden de cientos de nanómetros. Dicho comportamiento lo atribuyeron a que las moléculas de SDS al asociarse con las moléculas PVA ocasionaron que esta últimas se extendieran para dar origen a un mecanismo de estabilización electroestérico, como fue inferido de las mediciones de viscosidad y tensión interfacial en medio acuoso.

En este trabajo se analiza y discute el rol que desempeña el peso molecular y la concentración de PVA durante la elaboración de las nano-partículas de PLA variando la velocidad de agitación, así como la influencia de la mezcla PVA-SDS como estabilizador electroestérico durante almacenamiento.

2.- Sección Experimental

2.1.- Reactivos y materiales

El poli(ácido láctico) molido, el acetato de etilo (>99%, Aldrich) y los estabilizadores dodecilsulfato de sodio (SDS, Fluka) y los poli(alcohol vinílicos) (PVA's, Aldrich) hidrolizados al 87-89% con pesos moleculares promedio en peso (Mw) de 13,000-23,000 y 85,000-124,000 g/mol, fueron utilizados tal y como se recibieron por parte del proveedor. El agua utilizada fue destilada.

2.2.- Equipos

La medición de tensión interfacial en las soluciones acuosas de los estabilizadores se realizó en un tensiómetro Sigma-703 a 25°C por el método del anillo; como fase orgánica se utilizó acetato de etilo. La viscosidad de las soluciones acuosas de los estabilizadores se determinó en un viscosímetro automático AMVn Anton-Paar a 25°C. Para esto, se prepararon una serie de soluciones acuosas de PVA, SDS y de la mezcla de ambos (PVA-SDS) en concentraciones conocidas, las cuales también se utilizaron para llevar a cabo la determinación de densidad en un densímetro DMA 5000 Anton-Paar a la misma temperatura. Un ultra-turrax T25 IKA (homogeneizador de alta velocidad) se utilizó para realizar las emulsiones. Para eliminar el acetato de etilo de las emulsiones se utilizó un rotavapor Yamato BM100 a 25°C. La determinación del diámetro de partícula en las muestras de látex se llevó a cabo en un dispersor de luz zetasizer nano-S90 Malvern Instruments a 25°C. Para la identificación del hongo se utilizó un microscopio Nikon a 400X.

2.3.- Elaboración de Nano-partículas

La elaboración de las nano-partículas de PLA se llevó a cabo en tres etapas. La primera etapa consistió en disolver 33g de PLA molido en 627g de acetato de etilo a 60°C. También fue necesario disolver una concentración conocida de PVA en agua destilada caliente (50°C). Una vez preparadas las soluciones y enfriadas a 25°C, la mitad de cada una de ellas

fue mezclada y emulsionada a diferente velocidad de agitación (13,500 ó 17,500 rpm) utilizando el ultraturrax. La segunda etapa consistió en colocar por separado ambos látices en el sistema de evaporación con el fin de eliminar el acetato de etilo y dar rigidez a las nano-partículas formadas. Por último, la tercera etapa consistió en dividir cada emulsión en dos partes, la primera parte llamada testigo estuvo estabilizada con PVA (estabilizador estérico) mientras que la segunda parte además de tener PVA se le agregó una concentración conocida de dodecilsulfato de sodio (SDS) (estabilizador electrostático), como mezcla PVA-SDS se formó un estabilizador electroestérico. Cada emulsión se almacenó a temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$) por más de 50 días. La relación de la mezcla PVA-SDS para cada concentración y tipo de PVA se determinó previamente por tensión interfacial.

3.- Resultados y Discusión

En la Fig. 1 se muestra la evolución de la tensión interfacial de las soluciones acuosas de SDS y PVA en función de la concentración a 25°C , así como la evolución de la tensión cuando el PVA (concentraciones de 3, 9 y 12 g/L agua) se encontró previamente adsorbido en la interfase (agua/acetato de etilo) y se agregaron concentraciones conocidas de SDS. Los PVA's que se utilizaron para preparar las soluciones acuosas estudiadas en las Figs. 1A y 1B fueron de 13,000-23,000 y 85,000-124,000 g/mol, respectivamente.

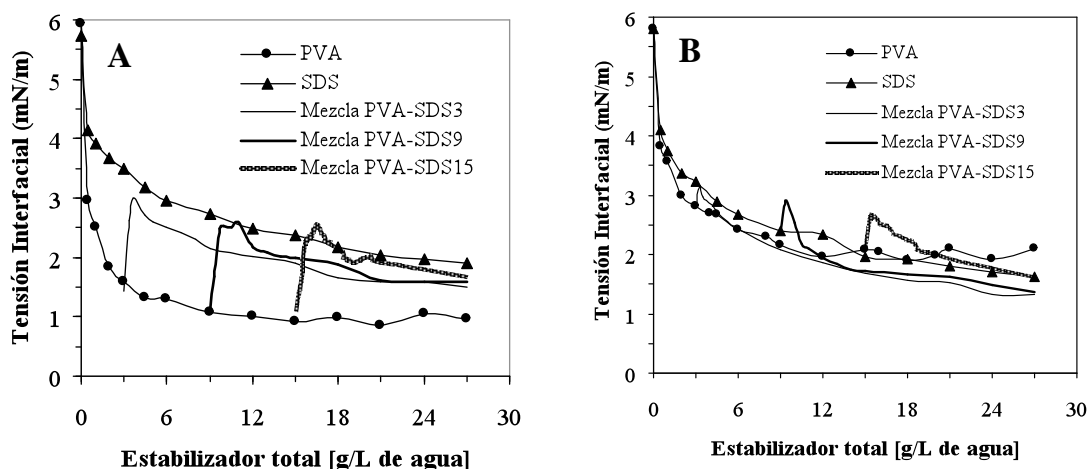


Fig. 1. Evolución de la tensión interfacial de las soluciones acuosas de PVA, SDS y mezcla PVA en función de la concentración total de estabilizador a 25°C . En la Figura del lado Izquierdo (A), el peso molecular del PVA utilizado fue de 13,000-23,000 g/mol, mientras que en la figura del lado derecho (B), el peso molecular fue de 85,000-124,000 g/mol.

Se puede observar en ambas figuras como al incrementar la concentración de SDS en los sistemas con PVA adsorbido en la interfase, la evolución de la tensión interfacial incrementó gradualmente hasta alcanzar un valor máximo para después disminuir conforme la concentración de SDS fue mayor. En el caso del PVA con peso molecular menor (Fig. 1A), el valor máximo de tensión se presentó cuando se adicionó una concentración de SDS de 0.66 a 1.5 g/L de agua, mientras que para el PVA con mayor peso molecular (Fig 1B) la concentración de SDS fue de 0.25 a 0.66 g/L de agua. El incremento de la tensión al mezclar SDS con PVA coincide con lo reportado por Ramirez y col.^{8,9} quienes

manifestaron que las moléculas de SDS tuvieron preferencia a asociarse con las moléculas de PVA en lugar de adsorberse en la interfase (agua/tolueno) lo que generó estiramientos de cadena en las moléculas de PVA (efecto llamado electroestérico).

En la Fig. 2 se muestra la evolución de densidad y viscosidad de las soluciones acuosas de SDS y PVA en función de la concentración a 25°C, así como sus respectivas evoluciones utilizando la mezcla PVA-SDS (relación determinada por tensión interfacial). Los PVA's que se utilizaron para preparar las soluciones acuosas estudiadas en las Figs. 2A y 2B fueron de 13,000-23,000 y de 85,000-124,000 g/mol, respectivamente.

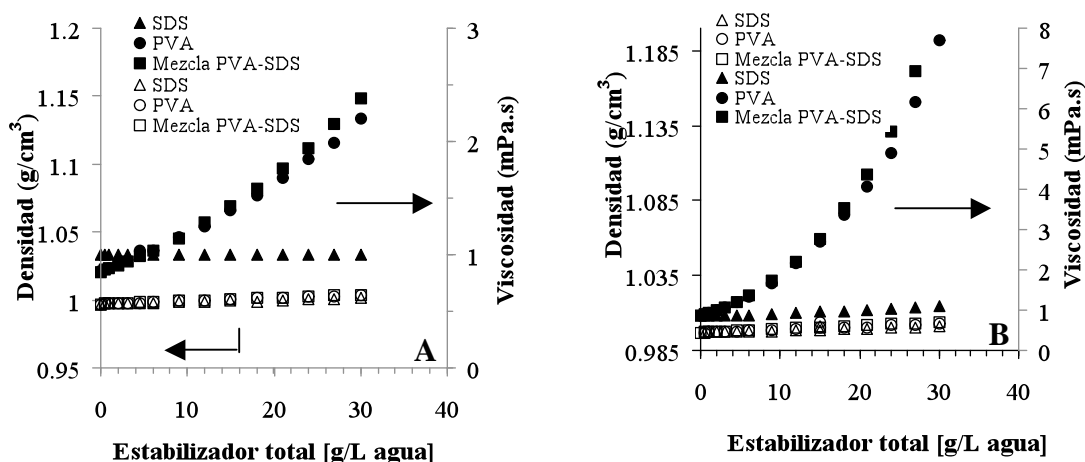


Fig. 2. Evolución de la viscosidad y densidad en las soluciones acuosas de PVA, SDS y mezcla PVA en función de la concentración total de estabilizador a 25°C. En la Figura del lado Izquierdo (A), el peso molecular del PVA utilizado fue de 13,000-23,000 g/mol, mientras que en la figura del lado derecho (B), el peso molecular fue de 85,000-124,000 g/mol.

En ambas figuras se puede observar como la mezcla PVA-SDS ocasionó que la viscosidad de la solución incrementara a medida que la concentración total de estabilizador fue mayor. Además, puede notarse en ambas figuras como la viscosidad de las soluciones con PVA a una concentración dada fue mayor que al utilizar SDS pero menor al de la mezcla PVA-SDS, esto a pesar de que la densidad en los tres sistemas (soluciones acuosas de PVA, SDS y la mezcla de ambos) fue aproximadamente constante. Analizando los resultados de viscosidad y densidad, es factible que el sutil incremento en viscosidad pero significativo a una concentración dada en la mezcla PVA-SDS se pueda atribuir a la asociación que existió entre las moléculas de PVA y las moléculas de SDS de acuerdo a lo reportado^{8,9}, y no a la influencia de una mayor concentración de estabilizador como mezcla PVA-SDS ya que los valores de densidad fueron muy semejantes al de los componentes puros (SDS ó PVA).

En la Fig. 3 se presenta el comportamiento de los diámetros de partículas (D_p) de los látices almacenados a temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$), en función del tipo de estabilizador (PVA o mezcla PVA-SDS) y velocidad de agitación. La concentración de PVA fue de 15 g/L agua y el peso molecular de 13,000-23,000 g/mol. En la Fig. 3A la velocidad de agitación que se utilizó para elaborar los látices fue de 13,500 rpm mientras que en la Fig. 3B de 17,500 rpm. El contenido de sólidos inicial fue del 5% en peso.

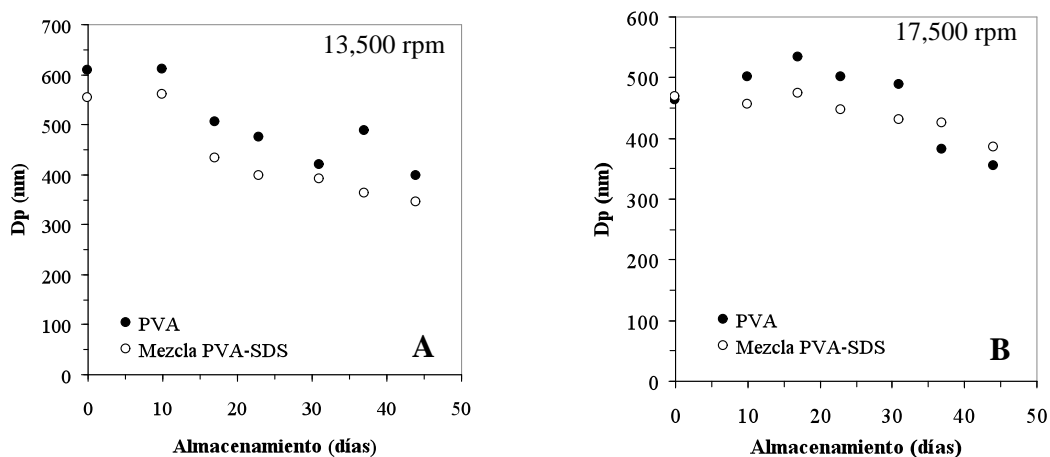


Fig. 3. Comportamiento del diámetro de partícula (Dp) en látices de PLA almacenados a temperatura ambiente en función del tipo de estabilizador y velocidad de agitación. La concentración de PVA utilizada fue de 15 g/L agua y el peso molecular de 13,000-23,000 g/mol. Contenido de sólidos inicial del 5% w.

En las Figs. 3A y 3B se puede observar como al utilizar una mayor velocidad de agitación durante la elaboración de las nano-partículas de PLA, el tamaño de las nano-partículas fue menor por lo que coincidió con lo reportado en la literatura^{5,6}. Asimismo, puede observarse como a medida que el tiempo de almacenamiento transcurrió, los Dp de los látices estabilizados con PVA y la mezcla PVA-SDS fueron menores. Dicho comportamiento fue algo inesperado ya que de acuerdo a los comportamiento típicos de inestabilidad coloidal en los látices obtenidos mediante polimerización en emulsión^{10,11}, las nano-partículas de polímero primero tienden a coagular entre sí con la finalidad de reducir su área superficial e incrementar la cobertura del estabilizador (fenómeno conocido como coagulación limitada), si después de esto no es posible lograr la estabilización, lo siguiente es la sedimentación de las mismas.

Algo importante a resaltar y que podría ayudar a comprender que fue lo que paso, es que tanto los látices estabilizados con PVA como con la mezcla PVA-SDS presentaron polímero sedimentado durante almacenamiento. Esto podría explicar porque el Dp en lugar de aumentar con el tiempo fue disminuyendo, lo que sugiere que ni aún en presencia de la mezcla PVA-SDS como estabilizador electroestérico es posible estabilizar las nano-partículas de PLA al utilizar PVA de peso molecular de 13,000-23,000 g/mol en concentraciones de 3, 9 y 15 g/L de agua.

En la Fig. 4 se muestra la evolución de los Dp de los látices almacenados a temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$) pero ahora utilizando PVA de $M_w=85,000-124,000$. Las variables que se estudiaron fueron las mismas que exponen en la Fig. 3.

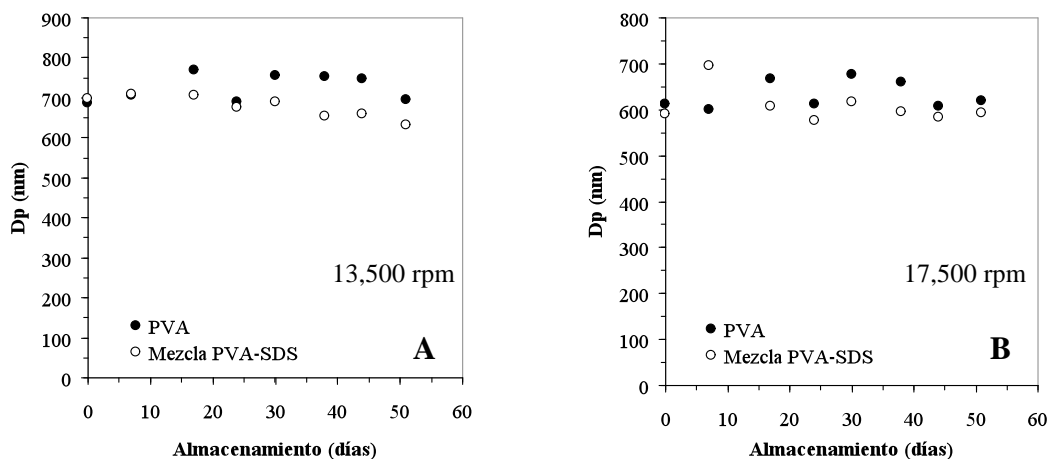


Fig. 4. Comportamiento del diámetro de partícula (Dp) en látices de PLA almacenados a temperatura ambiente en función del tipo de estabilizador y velocidad de agitación. La concentración de PVA utilizada fue de 15 g/L agua y el peso molecular de 85,000-124,000 g/mol.

En las Figs. 4A y 4B se puede observar como el Dp a $t=0$ de almacenamiento (látices con el 5% de sólidos) también fue menor al utilizar mayor velocidad de agitación lo cual fue congruente con lo reportado^{5,6}. Asimismo, se puede observar como al utilizar una concentración de PVA de 15 g/L agua, ya sea solo o mezclado con SDS, fue posible mejorar considerablemente la estabilidad coloidal de las nano-partículas de PLA durante almacenamiento; situación que en los látices con la misma concentración de PVA pero empleando un PVA de peso molecular menor no sucedió (ver Fig. 3). Asimismo, cabe manifestar que los látices donde se utilizó el PVA de peso molecular mayor en concentraciones de PVA de 9 y 3 g/L agua, ya sea solos o mezclados con SDS, fueron inestables con el tiempo.

Como información adicional, se da a conocer que durante el tiempo de almacenamiento se logró observar la formación y crecimiento de hongos en los látices estabilizados únicamente con PVA.

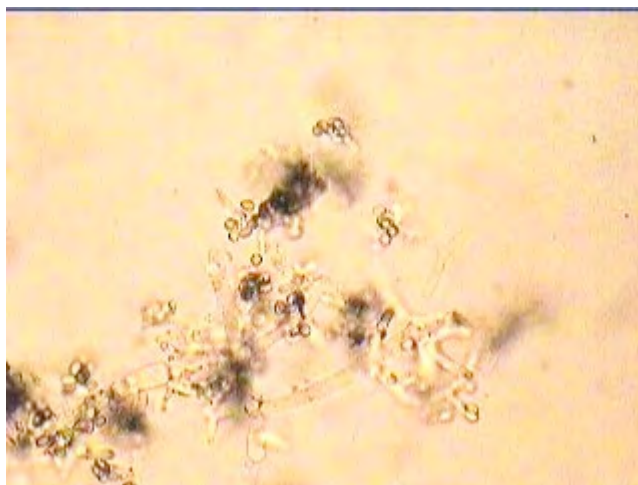


Fig. 5. Imagen fotográfica del hongo a 400X.

Con la finalidad de investigar algo al respecto, se tomó una muestra del hongo, se aisló e hizo crecer bajo condiciones controladas para lograr su identificación. En la Fig. 5 se muestra la fotografía del hongo el cual de acuerdo a la forma que presentó sugiere que se trata del género trichoderma. Lo importante de esto, es que mediante el uso de la mezcla PVA-SDS como estabilizador coloidal durante almacenamiento, es posible retardar o inhibir el crecimiento de hongos lo cual podría resultar hasta cierto punto novedoso.

4.- Conclusiones

Mediante mediciones de tensión interfacial, viscosidad y densidad en soluciones acuosas de SDS, PVA y la mezcla PVA-SDS, fue posible confirmar la asociación que existe entre las moléculas de PVA y las moléculas de SDS al momento de ser mezcladas. Por otra parte, se observó que la velocidad de agitación además de la concentración y tipo de estabilizador influyen tanto en el tamaño de las nano-partículas durante su elaboración como en la estabilidad coloidal de las mismas durante almacenamiento. Al respecto, se encontró que al utilizar PVA de peso molecular $M_w=13,000-23,000$ g/mol y dos velocidades de agitación (13,500 y 17,500 rpm), las nano-partículas estabilizadas con la mezcla PVA-SDS y PVA (testigo) fueron coloidalmente inestables con el tiempo. Dicha inestabilidad también se presentó al utilizar PVA de peso molecular $M_w=85,000-124,000$ ya sea solo ó mezclarlo con SDS en concentraciones de 3 y 9 g/L de agua. No obstante, haber utilizado una concentración de PVA de 15 g/L agua, las mantuvo coloidalmente estables en ambos casos (utilizando PVA y la mezcla PVA-SDS como estabilizadores).

5.- Agradecimientos

Nuestro más sincero agradecimiento al Dr. Antonio Ledezma Pérez y a la LCQ Gabriela Padrón Gamboa por su gentil colaboración en la identificación del hongo.

6.- Referencias

- 1.- <http://www.eis.uva.es/~macromol/curso05-06/medicina/principal.htm>
- 2.- K. Avgoustakis *Current Drug Delivery* **2004**, 1, 321.
- 3.- M. Arruebo; R. Fernández-Pacheco; M.R. Ibarra; J Santamaría *Nanotoday* **2007**, 2&3, 22.
- 4.- C.E. Astete; C.M. Sabliov *J. Biomater. Sci. Polymer Edn* **2006**, 17&3, 247.
- 5.- S. Lee; J. Jeong; S. Shin; J. Kim; Y. Chang; K. Lee; J. Kim *Colloids Surf. A* **2005**, 255, 19.
- 6.- Y. Konan; R. Gurny; E. Allemann *Int. J. Pharm.* **2002**, 233, 239.
- 7.- M. Julienne; M. Alonso; J. Gomez Amozá; J. Benoit *Drug Dev. Ind. Pharm.* **1992**, 18, 1063.
- 8.- J.C. Ramirez; J. Herrera-Ordóñez; V.A. Gonzalez *Polymer* **2006**, 47, 3336.
- 9.- J.C. Ramirez, J. Herrera-Ordóñez *European Polymer Journal* **2007**, 43, 3819.
- 10.- R.M. Fitch; *Br. Polymer J.* **1973**, 5, 467.
- 11.- R.M. Fitch; Y.K. Kamath *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, 54, 6.

APARATO PARA LA PRODUCCIÓN DE NANOFIBRAS: ANDAMIAJE DE TEJIDO DURO

Tania Caldu¹, Raul Montiel², Alfredo Maciel¹.

¹*Instituto de Investigaciones en Materiales, Nacional Autónoma de México*

A .P .70-360. México, D. F., 04510.- taniacaldu@yahoo.com.mx - macielal@servidor.unam.mx

²*Area de Polímeros, Depto. de Física, DCBI Universidad Autónoma*

Metropolitana-Iztapalapa, México, D. F., 09340.- luar@xanum.uam.mx

Resumen

Se diseña y contruye un aparato usado en la producción de micro y nano-fibras a partir de la técnica conocida como “Electrospinning. Dicha técnica es primordial en la producción de estructuras (mayas) a escala micro y nanométrica para el soporte de tejidos dentales, dentro del proyecto: “Síntesis y Caracterización de Polimetacrilatos y Poliesteres para la restauración de tejido Duro. El diseño y construcción del aparato corresponde a una colaboración con el Dr. Alfredo Maciel y con el Dr. Ricardo Vera, este último, actualmente director del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM. Básicamente el dispositivo consiste de un colector de las nanofibras el cual será acoplado a un Inyector de fluido a alta presión (adquirido comercialmente). El diseño considera tanto la producción, como el sistema de recolección de las nano-fibras simultaneamente, así como también el diseño de una caja aislante para la protección del alto voltaje (max. 50 Kv) a lo operadores. Se presentan algunos ejemplos de la producción de nanofibras.

Introducción

En medicina se usan moléculas en aplicaciones terapéuticas pueden ser empleadas para el tratamiento tópico de algunas enfermedades, sin embargo algunas son tan inestables que prácticamente era imposible desarrollar por ejemplo, mecanismos de administración cutánea que permitiesen su utilización de manera segura y económica. El “electrospinning” emplea fuerzas eléctricas para producir fibras de polímeros con diámetros en el intervalo de nanómetros a algunos micrones, con las cuales se puede encapsular proteínas, antibióticos y otros compuestos, emulando el proceso de liofilización en seco. Las nanofibras han sido utilizadas para desarrollar dispositivos de uso tópico o estructuras de soporte, capaces de mantener niveles terapéuticos constantes y sostenidos en un sitio determinado.

Una característica importante de la técnica de “electrospinning” es la capacidad de hacer fibras que tienen un área superficial grande por unidad de masa de modo que los tejidos de estas nanofibras pueden ser utilizado por ejemplo, para la filtración de partículas en el nivel de submicrones, en las industrias y en aplicaciones biomédicas [1], o en industria médica como andamiaje de la ingeniería del tejido fino y vasos sanguíneos artificiales.

En el proceso electrospinning un alto voltaje se utiliza para crear un jet eléctricamente cargado de solución de polímero, que se secan y solidifican en una fibra del polímero [2, 3]. Un electrodo se coloca haciendo contacto con la solución el otro electrodo se conecta a un colector que generalmente es una placa metálica la cual se puede hacer girar o mover longitudinalmente para recolectar el entramado de la nanofibra. El proceso que tiene lugar

para la formación del tejido es el siguiente: El campo eléctrico se sujeta al extremo de un tubo capilar que contenga el líquido del polímero sostenido por su tensión superficial. Esto induce una carga en la superficie del líquido. La repulsión mutua de la carga causa una fuerza directamente sobre la tensión de superficial [4]. Mientras que la intensidad del campo eléctrico aumenta, la superficie hemisférica del líquido en la extremidad del tubo capilar alarga para formar una forma cónica conocida como el cono de Taylor [5]. Con el aumento de campo, se logra un valor crítico cuando la fuerza electrostática repulsiva supera la tensión de superficial y un jet cargado del líquido se expulsa de la extremidad del cono de Taylor. El jet descargado de la solución del polímero experimenta un proceso en donde el solvente se evapora [6], creándose una fibra de polímero cargada del positivamente (+), que se deposita aleatoriamente en una pantalla de metal puesta a tierra (-) que recoge el entramado de nanofibra. Es decir, el jet descargado que ha solidificado cuando viaja en el aire y se recoge en la pantalla de metal puesta a tierra.

Una característica importante de la técnica de “electrospinning” es la capacidad de hacer fibras con los diámetros en el intervalo de nanómetros a algunos micrones. Estas fibras tienen un área superficial grande por unidad de masa de modo que los tejidos de estas nanofibras que se colectan en una pantalla pueden ser utilizado por ejemplo, para la filtración de partículas en el nivel de submicrones, en las industrias y en aplicaciones biomédicas [1], o en industria médica como andamios de la ingeniería del tejido fino y vasos sanguíneos artificiales.

Sección Experimental

Dentro del proyecto mayor: “Síntesis y Caracterización de Polimetacrilatos y Poliesteres para la restauración de tejido Duro”, se diseñó y construyó un prototipo electromecánico automatizado que controla las variables físicas que intervienen en la producción de nanofibras de forma homogénea y estándar. La producción de micro y nano-fibras, a partir de la técnica conocida como “Electrospinning”, corresponde a una colaboración con el Dr. Alfredo Maciel y con el Dr. Ricardo Vera del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM.

Básicamente el dispositivo consiste de un colector del entramado el cual será colocado directamente enfrente de un Inyector de Fluido a alta presión (el cual será adquirido por el IIM). El diseño considera tanto la recolección de las nano-fibras como la protección del alto voltaje (max. 50 Kv) a lo operadores del mismo. Figura 1.



(a)



(b)

Figura 1. (a) Fuente de Alto Voltaje 50 KV, (b) Inyector de Alta Presión

La utilización de campos electrostáticos en la producción de tejidos a partir de la unión y enlace de numerosas fibras es utilizada en múltiples aplicaciones para fabricación de materiales a partir de polímeros, convirtiéndose en una técnica novedosa a nivel mundial y ofreciendo para el área de biomedicina diversas aplicaciones prácticas en: cirugía, curación de heridas y sistemas controlados de liberación de drogas.

Hoy en día, la técnica ha sido ampliamente empleada en forma exploratoria y académica, por lo que con la construcción de un prototipo automatizado, se busca obtener un proceso controlado de las variables fundamentales en la fabricación de nano y micro fibras de copolímeros para la restauración dental, optimizando y homogenizando su producción de tal forma que pueda soportar estudios clínicos para comprobar su eficacia y aprobación, además. Se considera que con este trabajo, se estimula la investigación en nuevas aplicaciones en la ciencia de materiales y en la bioquímica para la obtención, fabricación de nuevos compuestos a base de “bio-polímeros”. En este cartel se muestran los resultados preliminares de la construcción del dispositivo. En la Figura 2 se muestra un ejemplo del entramado de nanofibras que se obtienen con el proceso de electrospinning.

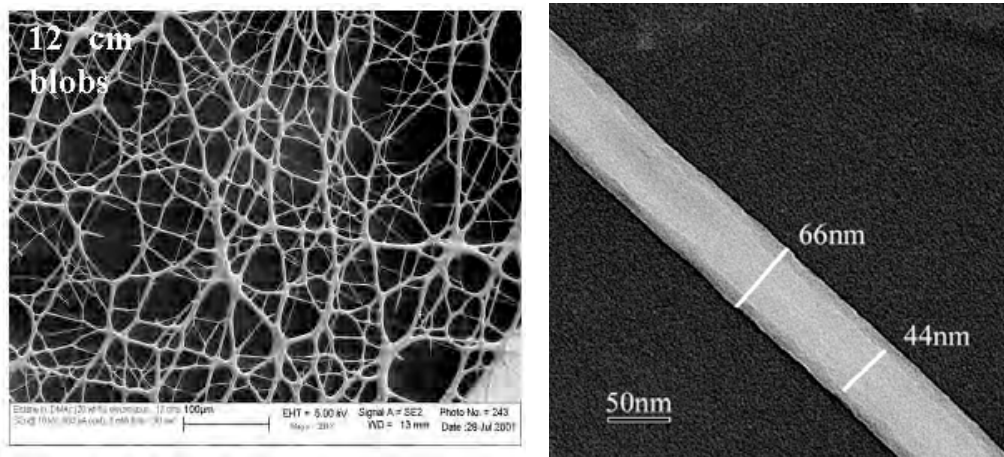


Figura 2. Ejemplo del entramado de nanofibras que se obtienen con el proceso de electrospinning.

Resultados y Discusión

Descripción de la Técnica.

Una de las configuraciones para “electrospinning” más comunes es el que se muestra en la Figura. 3. Un campo electrostático lo suficientemente fuerte, es aplicado entre dos polos opuestos, conformados por una aguja o sistema de inyección y una placa metálica o colector, (el cual está a un potencial cero) donde se depositan las fibras nanométricas formando un tejido con textura, color y densidad características, las anteriores variables dependen fuertemente de las condiciones ambientales, humedad y temperatura.

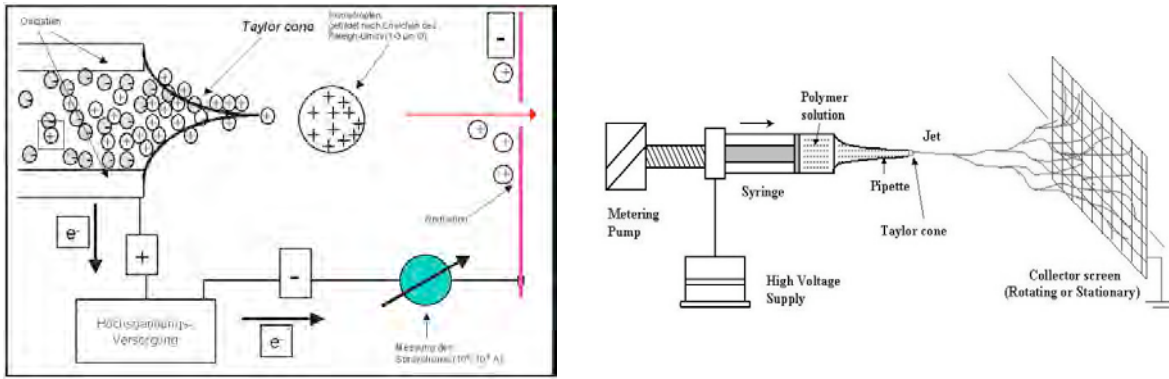


Figura 3. (a)- Fundamento Teórico de la Técnica, (b) – Configuración experimental

Un polímero contenido generalmente en una jeringuilla o aguja, es impulsado por un émbolo de una bomba de infusión o perfusión generando una presión y un flujo constante a través de la jeringa, al aparecer lo efectos de polarización y carga, por efecto del campo eléctrico presente, la solución es arrojada en forma de jet hacia una superficie conductora conectada a tierra (por lo general una pantalla metálica) a una distancia entre los 5 y 30 cm del cono o aguja de la jeringa. Durante la creación del jet, el solvente gradualmente se evapora, de tal manera que se obtiene un entramado de fibra no-tejida formada por nano fibras con diámetros entre 50nm y 10 μm . En el flujo electro-hidrodinámico del jet, las cargas son inducidas en el fluido a través de la distancia de separación de los dos electrodos conectados a la aguja y colector, rompiéndose la tensión superficial a través del campo eléctrico y descomponiéndose en una tangencial (τ_t) y una normal (τ_n), formando el cono de Taylor. La fig. 3 muestra la distribución de las cargas a través través del jet. [8].

A medida que el jet toma una aceleración, su diámetro disminuye en magnitud y de esta forma, la componente tangencial y la componente normal son balaceadas; finalmente el jet se solidifica creando una fibra de medidas nanométricas y presentándose una corriente del orden de los micro Amperios sobre el jet, la cual puede ser determinada por la expresión (1):

$$I = \sigma \pi \eta \varpi + \pi h^2 KE \quad (1)$$

Donde: I = corriente, h = Radio del jet, E = Campo eléctrico, v = Velocidad del jet, Q = Volumen de flujo, τ = Tensión superficial, ϵ = constante dieléctrica, K = Conductividad del fluido.

Conclusiones

Con el desarrollo de este prototipo se puede generar una solución tecnológica a los problemas del desarrollo de materiales de restauración dental (tejido Duro) ya que el diseño y la construcción evita la compra de aparatos comerciales que ya existen pero de muy alto costo, y se logra la estandarización del proceso y control sobre las variables que intervienen en su producción. La innovación en este tipo de dispositivos permite el andamiaje estructural para el soporte de nuevos materiales y compositos al mismo tiempo que ofrece una alternativa de tratamiento para enfermedades y deterioro del esmalte y la dentina en el

aparato bucal. Al mismo tiempo, se considera que su versatilidad es la base para el desarrollo de nuevos materiales en otras áreas de la tecnología, ciencia medica, y en particular, ofreciendo para el área de biomedicina diversas aplicaciones prácticas en: cirugía, curación de heridas y sistemas controlados de liberación de drogas.

Referencias

- 1 . Stitzel, J. D., Bowlin, G. L., Mansfield, K., Wnek, G. E. & Simpson, D. G., Proc. 32nd SAMPE Meeting, Boston, Nov (2000).
- 2 . Kim, J-S. & Reneker, D. H., Polymer Eng. & Sci., May, 39(5), 849 (1999).
- 3 . Fang, X. & Reneker, D. H., J. Macromol. Sci-Phys., B36(2), 169 (1997).
- 4 . Doshi, J & Reneker, D.H., J. of Electrostat., 35, 151 (1995).
- 5 . Taylor, G. I., Proc. Roy. Soc. London, A313, 453 (1969).
- 6 . Shin, Y.M., Hohman, M. M., Brenner, M. P. & Rutledge, G. C., Polymer, 42, 9955 (2001).
- 7 . Fano, R; Chu, L; Adler, R. *Electromagnetics Fields, Energy, and Forces*. John Willer & Sons, Inc. New York, (1987).
- 8 . Moses, M; Omán, M; Gregory, R; Michael, P. *Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory*. Physics of fluids volume 13, number 8 august (2001)

DETERMINACION DE PARAMETROS MACROMOLECULARES DE POLIMEROS ASOCIATIVOS MEDIANTE DISPERSION DE LUZ

González Coronel Valeria Jordana¹, Jiménez Regalado Enrique², Soriano Moro Jesús Guillermo³, Percino Zacarías Judith³, Chapela Castañares Víctor Manuel³

²Centro de Investigación en Química Aplicada, ³Laboratorio de Polímeros, Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, ¹Faculta de Ingeniera Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio sin num.. Col. San Manuel CP72840 valeria.gonzalez@fiquim.buap.mx

Se caracterizó una familia de polímeros asociativos mediante dispersión de luz. Dichos polímeros corresponden a poliácridamidas que fueron previamente sintetizadas por polimerización radicalica, variando la localización de los grupos hidrófobos, obteniendo una estructura telequelica (en los extremos), una multiunión (al interior) y una combinada (ambos). Los grupos hidrófobos consisten de cadenas hidrocarbonadas disustituidas de 8 átomos de carbono cada una. Los datos obtenidos mediante dispersión de luz como radio de giro y peso molecular se correlacionaron con los datos reológicos obtenidos en régimen diluido.

Introducción

En décadas pasadas, estudios extensos en laboratorios académicos e industriales se enfocaron en el desarrollo de polímeros asociativos para su uso como espesantes en muchos campos de aplicación. Sus propiedades espesantes en solución acuosa están atribuidas a la asociación de pequeñas unidades hidrófobas incorporadas dentro de un esqueleto hidrófilo. Al paso de los años, muchas clases de polímeros asociativos se han desarrollado, dependiendo del método de síntesis, o distribución de grupos hidrófobos. Dos diferentes arquitecturas de polímeros asociativos han emergido: polímeros asociativos telequelicos, en los cuales las modificaciones hidrófobas están localizadas solo en los extremos de las cadenas de polímero hidrosoluble, y los polímeros asociativos multiunión, en los cuales las modificaciones hidrófobas están distribuidas a lo largo de la cadena polimérica. Recientemente se propuso una nueva estructura polimérica con grupos hidrófobos en los extremos como en el interior de la cadena a la cual llamaron polímeros asociativos combinados.

Como se menciono anteriormente estos polímeros sobresalen por sus características espesantes, debido a los agregados que forman, los cuales están íntimamente relacionados con sus características macromoleculares como peso molecular y radio de giro, lo que justifica la importancia de determinar estos parámetros mediante dispersión de luz.

Los estudios viscosimétricos en régimen diluido permiten obtener información sobre la conformación de las cadenas de polímeros en solución. La variación de la viscosidad reducida η_{red} en función de la concentración, se obtiene a partir de la viscosidad intrínseca $[\eta]$ según la relación de Huggins:

$$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

η = viscosidad absoluta de la solución de polímero

η_0 = viscosidad absoluta del solvente

C = concentración del polímero

k_H = coeficiente de Huggins

Trazando η_{red} en función de la concentración de polímero en régimen diluido, obtenemos una recta en donde la extrapolación al origen es $[\eta]$ (Ecuación 2), en ese mismo gráfico tomando el valor de la pendiente, se puede calcular el coeficiente de Huggins (Ecuación 3)¹

$$[\eta] = (\eta_{red})_{c \rightarrow 0} \quad \text{Ec.2}$$

$$k_H = \frac{\text{pendiente}}{[\eta]} \quad \text{Ec. 3}$$

La viscosidad intrínseca representa la contribución de las macromoléculas a la viscosidad de las soluciones en ausencia total de interacciones. El valor de $[\eta]$ se relaciona directamente al volumen hidrodinámico de la macromolécula en el disolvente considerado.²

Sección Experimental

Mediciones en el Dispensor de Luz. El *peso molecular promedio en peso* (M_w) de los polímeros fue determinado por dispersión de luz, usando formamida como disolvente. No fue posible caracterizar estos polímeros por GPC, debido a fenómenos de absorción y agregación, sin embargo la homopoliacrilamida (sin grupos hidrófobos) preparada bajo idénticas condiciones experimentales, tuvo un índice de polidispersidad M_w/M_n de 2.5 determinado por GPC. Hemos asumido que dicha polidispersidad debe ser la misma para los polímeros asociativos.

El *radio de giro* $\langle s^2 \rangle$ de los polímeros fue determinado por dispersión de luz, usando agua como disolvente.

Bajo estas consideraciones el número de grupos hidrófobos por macromolécula 'S' fue calculado a partir de:

$$S = (M_w/2.5m)[H]$$

donde M_w es el peso molecular promedio en peso, m es el peso molecular de la unidad monomérica (para la acrilamida $m = 71$), y $[H]$ es el contenido de monómero hidrófobo final en el polímero.

Mediciones Reológicas. Las mediciones reológicas fueron realizadas en un reómetro Paar Physica UDS200 con geometría doble gap, la temperatura de medición fue de 25°C. *Preparación de soluciones.* Se prepararon soluciones a diferentes concentraciones (0.01 a 15% en peso), disolviendo directamente el polímero en agua destilada desionizada, cada solución se agito hasta homogeneización.

Resultados y Discusión

Los resultados de los estudios reológicos en estado estacionario de estos polímeros se reportaron previamente.

En la Tabla 1 se muestran los valores obtenidos de los parámetros medidos en dispersión de luz. El nombre de las muestras corresponde a monómero hidrófilo, monómero hidrófobo, e iniciador hidrófilo, por ejemplo, el nombre PAM-co-DOAM/ACVA_{di8}, se refiere a poli(acrilamida-co-dioctilacrilamida) obtenido usando un iniciador modificado hidrófobamente con una cadena disustituida de 8 átomos de carbono.

En la tabla 1 se muestran los valores de la incorporación de monómero hidrófobo [H], en la polimerización se adiciono 1% en peso con respecto al monómero hidrófilo, tal determinación se hizo mediante RMN ¹H. Previamente se realizaron cinéticas evaluando que la incorporación del monómero hidrófobo con el transcurso de la polimerización fuese homogénea.

Tabla 1. Características de los polímeros

Polímero	Conversión (%)	[H](%mol)	S
PAM	98		
PAM/ACVA _{di8}	80		2
PAM-co-DOAM	80	0.67	9
PAM-co-DOAM/ACVA _{di8}	98	0.84	11

Según los datos de peso molecular (Tabla 2), podemos inferir que la adición de un monómero o iniciador hidrófobo no afecta el método de síntesis ya que el valor de peso molecular se mantiene en el mismo orden. Como se menciona anteriormente el peso molecular se obtuvo de mediciones en formamida, ya que en este disolvente las moléculas están completamente extendidas, es decir no hay interacción entre ellas y dicho valor es confiable. En cambio en el caso del radio de giro $\langle s^2 \rangle$ se hizo la medición en agua, debido a que las propiedades espesantes que estos polímeros presentan se deben esencialmente al tipo de agregados que forman en soluciones acuosas. Con respecto a este parámetro se esperaba que fuera significativamente diferente para los polímeros asociativos que para el homopolímero debido a las fuertes interacciones polímero-polímero que existen en ellos, sin embargo el valor disminuyo ligeramente lo implica una compactación del agregado, y eso solo es posible si las asociaciones intramoleculares (entre grupos hidrófobos de la misma cadena) son más fuertes que las inter (entre grupos hidrófobos de diferentes cadenas). El segundo coeficiente virial A^2 es una medida de la interacción entre cadenas, para el homopolímero este parámetro tiene un valor más grande que para sus homólogos modificados hidrófobamente, lo que respalda la idea de que se están favoreciendo mas las asociaciones entre grupos hidrófobos de la misma cadena que las asociaciones entre grupos de diferentes cadenas.

Tabla 2. Características de los polímeros determinadas por dispersión de luz

Polímero	dn/dc mL/g	Mw g/mol	$\langle s^2 \rangle$ nm	A^2 Mol mL/g ²
PAM	0.1867	185000	38.3	1.318 E-3
PAM/ACVA _{di8}	0.1725	169000	ND	1.555 E-4
PAM-co-DOAM	0.1554	209000	33.3	1.761 E-4
PAM-co-DOAM/ACVA _{di8}	0.1892	186000	34.9	2.057 E-4

En la Figura 1 se presenta la viscosidad reducida (η_{red}) (calculada con la ecuación 1) en función de la concentración de polímero para la poliacrilamida (PAM).

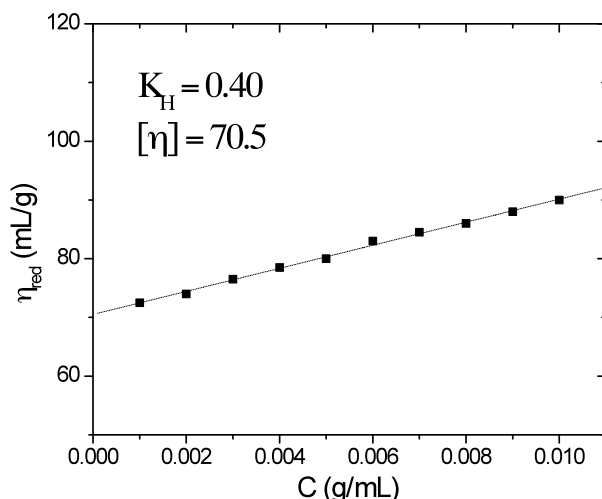


Figura 1. Variación de la viscosidad reducida (η_{red}) en función de la concentración para el homopolímero (poliacrilamida).

De igual manera se determino la viscosidad intrínseca y el coeficiente de Huggins para los polímeros asociativos (tabla 3). Los polímeros PAM-co-DOAM, y PAM/ACVA_{di8} presentaron un comportamiento lineal de la viscosidad reducida en función de la concentración, pero el polímero PAM-co-DOAM/ACVA_{di8}, no presenta una variación lineal debido a sus fuertes asociaciones, por lo que no se pudo determinar la viscosidad intrínseca y el coeficiente de Huggins.

Tabla 3. Viscosidad intrínseca $[\eta]$ y coeficiente de Huggins (k_H) de los polímeros asociativos sintetizados.

Polímero	$[\eta]$	k_H
PAM	70.5	0.4
PAM/ ACVA _{di8}	68.7	1.039
PAM-co-DOAM	81.66	1.96
PAM-co-DOAM/ACVA _{di8}	ND	ND

Para el caso de la poliacrilamida en el agua pura a 20°C, el valor de k_H medido es típicamente alrededor de 0.35-0.45, estos valores nos indica que se encuentra en un buen disolvente. Valores de 0.7 a 0.9 se relacionan a un mal disolvente y valores superiores a 1 corresponden a un muy mal disolvente y puede resultar en fenómenos de agregación.

En el caso de polímeros asociativos a partir de medidas de viscosidad específica e intrínseca, es posible: (i) demostrar la existencia de asociaciones intra o intermoleculares, (ii) y por otra parte examinar como el equilibrio de estas asociaciones se desplaza cuando la

concentración o los parámetros moleculares se modifican. Las asociaciones intermoleculares se forman en el dominio de concentración donde la viscosidad reducida varía linealmente y es mucho más pequeña debido a que el crecimiento del grado de agregación provoca una variación más rápida de la viscosidad con respecto a un polímero homólogo sin modificaciones hidrófobas.

La variación rápida de η_{red} se traduce en un valor elevado de k_H (>1). No obstante es importante enfatizar que en esas condiciones, la determinación de k_H no es muy precisa y significativa tomando en cuenta la variación no lineal de η_{red} .³⁻⁷

Conclusiones

Según los valores calculados del coeficiente de Huggins a partir de viscosimetría se confirma la presencia de agregados, lo cual se debe a las fuertes asociaciones entre los grupos hidrófobos. En el caso del radio de giro, este disminuye ligeramente en el caso de los polímeros asociativos debido probablemente a una compactación de la molécula, por las asociaciones intramoleculares, lo cual también se infiere de los valores del segundo coeficiente virial.

Referencias

- I. Teraoka, *Polymer solutions: An Introduction to physical properties*, John Wiley&Sons, New York, 2002.
1. E.J. Jiménez-Regalado, J.Selb, F. Candau., *Macromolecules*, 1999. 32, 8580.
2. J.F.Argiller, A.Audibert, J.Lecoutier, M.Moan., *Colloids and Surfaces A*, 1996, 113, 247.
3. H.M. Kopperud, F.K.Hansen, B. Nystrom., *Macromol. Chem. Phys.*, 1998. 199, 2385.
4. E. Volpert, J.Selb, F. Candau, *Polymer*, 1998, 39, 1025.
5. J.Ma, P.Cui, L.Zhao, R. Huang, *Eur. Polym. J.*, 2002, 38, 1627.
6. J. Ma, B.Liang, P. Cui, H. Dai, R. Huang, *Polymer*, 2003, 44,1281.

COPOLIMERIZACIÓN DE ACRILATO DE BUTILO Y ESTIRENO MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN III: EFECTO DE TIPO DE AMIDA Y TIPO DE INICIADOR

S. López-Ramírez¹, A. Estrada-Monje, J. R¹. Herrera-Reséndiz¹

¹CIATEC, AC. Omega 201 Fracc. Ind. Delta, León, Gto 37545.
sagralr@hotmail.com; astrada@ciatec.mx; jherrera@ciatec.mx

La polimerización en emulsión es un proceso que se utiliza ampliamente para producir hules sintéticos así como polímeros vinílicos y acrílicos, entre otros. La polimerización en emulsión es un proceso muy empleado en la industria debido a la facilidad de control de reacción y poder obtener simultáneamente altos pesos moleculares y altas velocidades de reacción.

En este trabajo se reporta la cinética de la copolimerización de Acrilato de butilo, BuA, y Estireno, Sty, empleando como entrecruzantes el ácido meta acrílico y una amida (n-metilol acrilamida, NMA y acrilamida), se emplearon diferentes tipos de iniciador ($K_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8$), para obtener una resina para formulación de impermeabilizante. Se presentan los resultados obtenidos, así como la caracterización de la resina mediante FT-IR, absorción de humedad, tiempo de secado, etc.

Introducción

Los surfactantes poseen una característica en su estructura química la cual consiste de componentes moleculares que tienen poca atracción por el disolvente o medio continuo (agua), normalmente llamado grupo hidrófobo o cola hidrocarbonada y unidades químicas que tienen una fuerte atracción por el medio continuo, llamado grupo hidrófilo o cabeza polar.

La parte hidrófila puede ser polar (aniónica, catiónica o zwitteriónica) o no polar (por ejemplo, cadenas de polioxietileno) [1].

Las emulsiones son dispersiones de una fase líquida en forma de gotas en otra fase líquida que se denomina fase continua. Las dos fases son insolubles entre sí y por lo general, presentan una apariencia blanca lechosa. Se pueden preparar emulsiones con un amplio intervalo de viscosidades, desde viscosidad semejante a la del agua hasta muy viscosas como la mayonesa. La polimerización en emulsión es un proceso que se utiliza para producir hules sintéticos así como polímeros vinílicos y acrílicos, entre otros. El producto final de la polimerización en emulsión es un látex, el cual es una dispersión estable de partículas poliméricas en agua. La polimerización en emulsión es un proceso muy utilizado en la industria para producir polímeros debido a la facilidad de control de reacción y en contraste a las polimerizaciones en solución, masa y suspensión, se pueden obtener simultáneamente pesos moleculares altos, así como altas velocidades de reacción [2-5].

A más de medio siglo después de la primera polimerización en emulsión, no han sido completamente entendidos todos los aspectos de la reacción. Una de las razones de esto es la multiplicidad de los reactivos, aditivos y fenómenos de interacción generalmente involucrados en los sistemas relativamente simples. Con el objeto de aclarar el mecanismo de la polimerización en emulsión es necesario comenzar por definir un sistema “ideal”, que contiene sólo los ingredientes necesarios: agua, un monómero insoluble en agua, surfactante y un iniciador formador de radicales. La descripción cualitativa de la base del mecanismo sobre el sistema antes mencionado es definida por Harkins [6].

En este trabajo se presenta la polimerización en emulsión acuosa de una resina base acrílica empleando entrecruzantes como medio de curado para mayor adhesión sobre la superficie del sustrato en el exterior, dicho estudio se realizará a nivel laboratorio (500mL) y su caracterización físico-química.

Sección Experimental

Reactivos

El Foamaster 111, antiespumante, El Disponil AES 25M con 30% de surfactante activo, surfactante aniónico, el Disponil NP 30/70 con 70% de surfactante activo, surfactante no iónico, todos de la compañía COGNIS se emplearon como llegaron. El persulfato de potasio, KPS, el persulfato de amonio, APS, de Centurión, el Bicarbonato de Sodio de J. T. Baker, la Acrilamida de SNF Flocryl y la n-metilol Acrilamida de CYTEC, el Ácido m-Acrílico de Negociación Alvi se emplearon tal como se recibieron. Los monómeros tal como el Acrilato de Butilo, BuA, y Estireno, Sty, fueron destilados a vacío previo a su empleo. El BuA fue lavado con una solución de NaOH 2N y secado por 24h con CaCO₃ y almacenados a 10°C, posteriormente destilado a vacío antes de su uso.

Polimerización

La polimerización en emulsión fue llevada a cabo en batch en un reactor de vidrio de 500mL a 80°C mediante un baño de recirculación con temperatura controlable marca ESEV FC10. El procedimiento de la polimerización fue como sigue: se agrego en el reactor la solución micelar y buffer, así como el antiespumante a una agitación mecánica constante de 400RPM, en un tubo de adición se agrego “la lechada”, la cual consiste de monómeros, surfactante, agua y antiespumante, cuando se alcanza la temperatura de reacción se inicia el goteo de la lechada iniciando la reacción cuando se incorpora una solución de iniciador, tomando muestras a intervalos predeterminados. La determinación de la conversión fue mediante gravimetría.

Caracterización

Se empleó la técnica de ASTM D471 para determinar la absorción de humedad de la resina. Se empleó un equipo de espectroscopia infrarroja, FTIR Marca PERKIN ELMER, modelo Spectrum 1000, con cristal de seleniuro de zinc, ZnSe, de 45°.

Resultados y Discusión

En la Figura 1, se aprecia la evolución de la polimerización en emulsión a diferentes concentraciones de iniciador. Se puede apreciar que se alcanzan la mismas conversiones sin embargo con KPS se obtienen conversiones a tiempos cortos, debido a que la velocidad de descomposición del KPS es más rápida que la de APS.

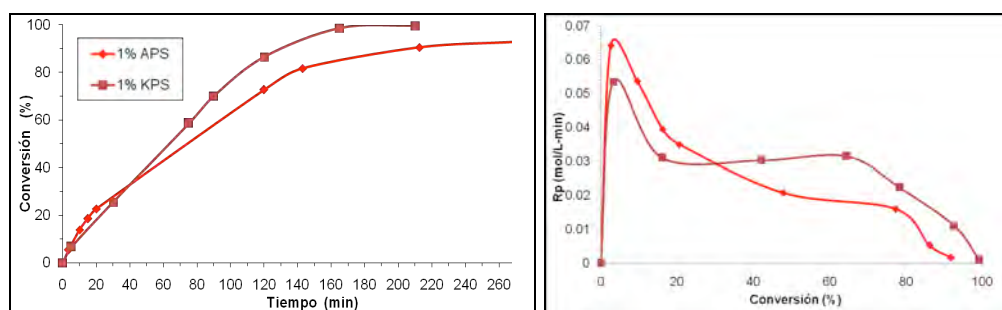


Figura 1. Cinética de la copolimerización en emulsión, efecto del tipo de iniciador con 1% en peso en relación a los monómeros a 80°C.

En la Figura 2, se observa el efecto del tipo de amida como agente entrecruzante interno, en esta figura se puede apreciar que no existe un cambio significativo por el cambio de grupo amida, ya que presenta conversiones finales similares, así como tiempo de reacción.

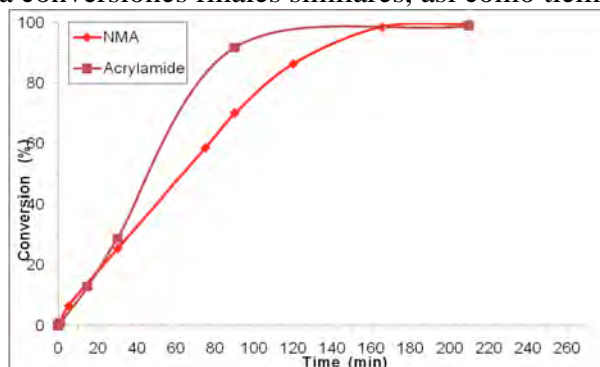


Figura 2. Efecto del tipo de amida como entrecruzante en la copolimerización BuA-Sty con 1% de KPS a 80°C.

En la Figura 3 se muestra el espectro de IR de la comparación del tipo de iniciador y tipo de grupo amida en absorbancia, obtenido de la resina a con 1% de iniciador a 80°C. Asimismo se muestra la absorción de humedad, empleando la técnica de ASTM D471. Se puede apreciar que la resina con acrilamida tiene menor absorción de humedad, la cual es idónea para la formulación de un impermeabilizante.

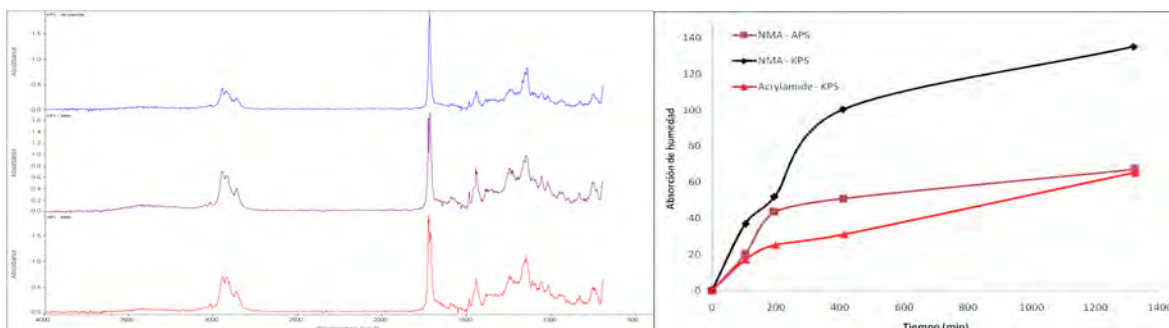


Figura 3. Espectro de IR de película de látex de la polimerización en emulsión con 1% en peso de iniciador 80°C y Absorción de humedad de película de látex.

Conclusiones

Se obtuvieron buenos resultados de la copolimerización en emulsión de BuA-Sty empleando KPS como iniciador con una concentración de 1% en peso con relación a los monómeros empleados, así como el emplear acrilamida como agente de entrecruzamiento para mejor adhesión al sustrato, además de tener baja absorción de humedad para la formulación ideal de un impermeabilizante.

Agradecimientos

Concyteg por el apoyo económico para la realización del proyecto. Al CIATEC, AC. Por las instalaciones del desarrollo del proyecto.

Referencias

1. Myers, D. Surfactant Science and Technology, 2da. Edición, Ed. VCH, 1992, Cap. 1.
2. Min, K. W. y Ray, W. H. J. Macromol. Sci. Revs. Macromol.Chem., C11, 1974, 177.
3. Piirma, I. Emulsion Polymerization, Academic Press, New York, 1982.
4. Gilbert, R. G. Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach, Academic Press, Londres, 1995.
5. Odian, G. Principles of Polymerization, John Wiley & Sons, New York, 1991.
6. Harkins, W. D. J. Chem. Phys., 13, 1945, 381.
7. Adhikari, M. S.; Sarkar, S.; Banerjee, M. y Konar, R. S. *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1987, 109.
8. Sarkar, S.; Adhikari, M. S.; Banerjee, M. y Konar, R. S. *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 1988, 1441.
9. Herrera, J. R, Peralta R. D., López R. G., Cesteros, L. C., Mendizábal E. y Puig, J. E. *Polym.*, **44**, 2003, 1795.

ESTUDIO MECANÍSTICO BÁSICO DE LA DEGRADACIÓN DE FORMULACIONES PLASTIFICADAS DE PVC ESTABILIZADAS CON ESTEARATOS DE CALCIO Y/O DE ZINC.

Luis J. González-Ortiz^{*1}, Martín Arellano², M. Judith Sánchez-Peña¹, Francisco J. Contreras Ruiz Velasco¹

¹Departamento de Química, *ljglez@yahoo.com.mx; ²Depto. de Ingeniería Química, -marellan@cencar.udg.mx-, Universidad de Guadalajara, Marcelino García Barragán 1451, C.P. 44430, Guadalajara Jalisco México

El poli(cloruro de vinilo) (PVC) es generalmente degradado durante el procesamiento, produciendo entre otros efectos indeseables, la generación de secuencias poliénicas en las cadenas poliméricas; ello produce un cambio en el color del material. Además, dichos polienos son altamente reactivos, y pueden formar tanto cadenas poliméricas entrecruzadas, como moléculas de bajo peso molecular (reacciones secundarias). En tales condiciones, el presente trabajo evalúa la evolución de la concentración de los polienos ($7 < n < 20$), formados durante un proceso de calentamiento isotérmico a 150°C, así como los cambios en la MWD generados por dicho proceso. El estudio fue realizado en 24 formulaciones plastificadas de PVC (50 phr de di(2-etil hexil) ftalato y 5 phr de aceite epoxidado de soya), las cuales fueron preparadas con diferentes contenidos totales de mezcla estabilizante (0.25, 0.50, 1.0 o, 2.0 phr), manteniendo alguna de las relaciones másicas estearato de calcio/estearato de zinc siguientes: 0.0/1.0, 0.2/0.8, 0.4/0.6, 0.6/0.4, 0.8/0.2 o, 1.0/0.0. Los resultados experimentales evidenciaron la utilidad de clasificar las formulaciones estudiadas en los grupos siguientes: (a) carentes de calcio, (b) carentes de zinc, (c) ricas en zinc y, (d) ricas en calcio. En las formulaciones carentes de calcio, la ocurrencia de reacciones secundarias fue notoria, provocando poca acumulación de polienos y cambios considerables en las MWDs. En contraparte, en las formulaciones carentes de zinc, la importancia relativa de las reacciones secundarias fue mucho menor, conllevando a acumulaciones de polienos comparativamente mayores. El comportamiento de las formulaciones ricas en zinc, aunque complejo, fue explicado a partir del mostrado por las formulaciones carentes de calcio; circunstancia equivalente ocurrió con las formulaciones ricas en calcio.

Introducción

El PVC suele degradarse durante el procesamiento, formando secuencias poliénicas conjugadas en la cadenas poliméricas (ellas suelen colorear el material), y desprendiendo HCl como un producto adicional.¹ Además, ha sido reportado el entrecruzamiento molecular y la formación de especies de bajo peso molecular, como consecuencia de reacciones secundarias.² En general, es aceptado que los estabilizadores térmicos actúan mediante:¹ a) reacción con los átomos de cloro débiles en la cadena polimérica (e.g. átomos de cloro alílicos y/o terciarios), deteniendo las dehidrocloraciones subsecuentes y, b) reacción con el HCl generado por el proceso de degradación, el cual autoacelera dicho proceso. En el caso del estearato de calcio (CaSt_2), éste es mayoritariamente atrapador de HCl (estabilizante secundario), en tanto que el estearato de zinc (ZnSt_2) es capaz de reaccionar con el HCl, pero también puede reaccionar con los átomos de cloro débiles en la cadena.¹ Un efecto adverso del ZnSt_2 , es que, como consecuencia de su acción estabilizante, produce ZnCl_2 ,³ el cual puede promover la súbita dehidrocloración de las cadenas de PVC.³⁻⁴ Sin embargo, ha sido declarado que dicho comportamiento sólo es posible cuando la cantidad de ZnCl_2 en el sistema sobrepasa un cierto valor crítico, y que el ZnCl_2 es consumido en dicho proceso.⁵ Contrariamente, el CaCl_2 no promueve la dehidrocloración.⁴ Cuando son utilizadas mezclas de CaSt_2 y ZnSt_2 como sistemas estabilizantes, ocurre un efecto sinérgico, el cual ha sido atribuido a la reacción entre el ZnCl_2 o el ZnStCl , con el CaSt_2 o el CaStCl , permitiendo la regeneración del ZnSt_2 .⁶ Adicionalmente, ha sido sugerido que, cuando ambos estearatos están presentes en el sistema, es posible la formación de un complejo durante el procesamiento, habiéndose

reportado que la formación de dicho complejo disminuye la acción estabilizante de los carboxilatos, ya que los grupos éster del CaSt_2 se coordinan con el ZnSt_2 , eliminando así el sitio de coordinación normalmente disponible para reaccionar con el átomo de cloro débil de la cadena de PVC; ⁵ no obstante, subsiste alguna controversia respecto a la validez de lo anterior en todo tipo de formulaciones ⁷⁻⁸ Finalmente, los compuestos epoxidados son reconocidos como capaces de reaccionar con HCl, pero, en la presencia catalítica del ZnCl_2 , también reaccionan con dicho cloruro para producir una especie química que es capaz de actuar como estabilizante primario.¹ En el caso del aceite epoxidado de soya (ESO), ha sido reportado que su presencia mejora la estabilidad térmica de formulaciones plastificadas de PVC.⁹ La espectroscopía ultravioleta-visible ha sido utilizada para caracterizar diversos aspectos del proceso de degradación de formulaciones conteniendo PVC^{3,7,10}, habiendo sido asignado un conjunto de longitudes de onda, en donde la absorción a cada valor de λ puede ser correlacionada con la concentración de un cierto polieno conjugado ($6 < n < 21$)^{3,4 9-11}. Por otra parte, es conocido que, como consecuencia de la degradación térmica, la distribución de peso molecular (MWD) del PVC puede cambiar, habiendo sido reportados incrementos en M_n y M_w , así como la producción de MWDs más amplias y desplazadas hacia los pesos moleculares más altos¹². En tales condiciones, el presente trabajo busca, a partir de información relativa a la formación de polienos y los cambios en la MWD de las muestras, evidenciar los cambios mecanísticos básicos del proceso de degradación, producidos por la modificación de la composición de ciertas formulaciones plastificadas de PVC tipo industrial.

Sección Experimental

Materiales. Para preparar las formulaciones, fueron utilizados: a) resina de PVC de Policyd S.A. de C.V. (Vinytel G-30), b) di(2-etil hexil) ftalato (DEHP; pureza 99.5%), c) ESO (Pantopox; número de oxirano: 6.95% de oxígeno), d) CaSt_2 (9.0-10.5%; como CaO) y, e) ZnSt_2 (12.5-14%; como ZnO).

Preparación de formulaciones. Fueron preparados compuestos de PVC plastificados con 50 phr de DEHP y 5 phr de ESO. Para estudiar el efecto de la concentración del sistema estabilizante, fueron preparadas 4 series de mezclas conteniendo alguna de las concentraciones de mezcla estabilizante ($\text{CaSt}_2+\text{ZnSt}_2$) siguientes: 0.25, 0.50, 1.0 o, 2.0 phr. Además, para evaluar la influencia de la cantidad relativa de estearatos en la formulación, para cada concentración total de mezcla estabilizante fueron preparadas 6 formulaciones, variando la fracción másica de CaSt_2 en la mezcla estabilizante (X_{CaSt_2} : 1.0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2 o, 0.0); en todas las formulaciones, la mezcla de estearatos fue precalentada a 160°C durante 30 minutos. Las formulaciones fueron preparadas como sigue: a) mezclando en seco los componentes (mezclador de alto corte; Tornado), b) procesando la mezcla seca mediante un extrusor de doble husillo para obtener granza (Leistritz 276L/32D; temperatura de proceso: 125-170 °C) y, c) extruyendo dicha granza para obtener listón (mismo equipo y condiciones que en paso (b)). Los listones obtenidos para cada formulación fueron sometidos, de forma independiente, a un proceso de calentamiento isotérmico ($150\pm 5^\circ\text{C}$), realizado en un horno de convección forzada (Terlab), donde las diferentes muestras permanecieron tiempos preestablecidos.

Caracterización. Las muestras fueron caracterizadas, de forma independiente, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 25) y un cromatógrafo de permeación

en gel (Perkin Elmer Series 410, equipado con un detector de índice de refracción LC-30, y acoplado con una unidad de dispersión de luz de Wyatt Technologies).

Resultados y Discusión

Las tendencias experimentales obtenidas, indujeron a agrupar las formulaciones estudiadas en los grupos siguientes: (a) carentes de calcio, (b) ricas en zinc, (c) carentes de zinc y, (d) ricas en calcio. Desafortunadamente, por la brevedad del escrito, sólo serán cabalmente analizados los resultados correspondientes a los dos primeros grupos; las principales tendencias de los otros dos grupos serán únicamente mencionadas en las conclusiones. En las formulaciones del grupo (a), los diferentes polienos (P_n) se acumulan a tasa constante, por lo tanto, en la Tabla 1 son presentados valores representativos de la dP_n/dt . Adicionalmente, en la Figura 1 son mostradas las MWDs correspondientes a las muestras preparadas con una $X_{CaSt_2}=0.0$. En la Tabla 1 se puede ver que, en la formulación preparada con 0.25 phr de $ZnSt_2$, la degradación provoca que la concentración de todos los polienos analizados disminuya al avanzar el proceso ($dP_n/dt < 0$), lo que demuestra la relevancia de las reacciones secundarias (ellas rompen las secuencias conjugadas de dobles enlaces). Adicionalmente, las MWDs presentadas en la Figura 1a muestran que, al inicio del proceso de calentamiento (0-2 h), la degradación produce un desplazamiento de la MWD hacia los pesos moleculares mayores. Sin embargo, a tiempos de degradación mayores ocurre lo opuesto. Así, es posible afirmar que, al inicio del proceso dominan las reacciones ramificantes, sin embargo, al avanzar el proceso, el dominio pasa a ser de las reacciones de rompimiento de cadena; en todo momento, ambos tipos de reacciones están ocurriendo simultáneamente, provocando la disminución de la acumulación neta de los diferentes polienos. Más aún, con base en los valores relativos de dP_n/dt mostrados en la Tabla 1, es posible afirmar que, las reacciones secundarias ocurren con más frecuencia a medida que el valor de n disminuye. Dado que el comportamiento anterior únicamente ocurre en las formulaciones con 0.25 phr de $ZnSt_2$, es posible proponer que, la predominancia de las reacciones secundarias es promovida cuando hay un bajo contenido de $ZnSt_2$ y una acumulación alta de $ZnCl_2$ (promovido por la ausencia de $CaSt_2$). En lo que respecta a las formulaciones conteniendo 0.5 y 1.0 phr de $ZnSt_2$, es posible notar que los valores de P_7 a P_{10} aumentan al avanzar el proceso de degradación, en tanto que las concentraciones de los polienos de mayor longitud permanecen prácticamente inalteradas; este comportamiento es cualitativamente acorde con los reportes que afirman que los estabilizantes primarios (e.g el $ZnSt_2$), “detienen prematuramente” el crecimiento de las secuencias de dobles enlaces conjugados². Una observación adicional es que, el aumentar la cantidad de $ZnSt_2$ adicionada al sistema no conlleva, necesariamente, a una acumulación menor de los diferentes polienos. En lo que respecta a las MWDs correspondientes a la formulación preparada con 0.50 phr de estearato de zinc (Figura 1b), es posible notar que, durante las primeras horas del proceso (0-4 h), el calentamiento produjo un desplazamiento moderado de la MWD hacia los pesos moleculares mayores (las reacciones ramificantes son importantes), sin embargo, en la parte final del proceso existe un claro dominio de las reacciones de rompimiento de cadena. En la Figura 1c (1.0 phr) también pueden apreciarse modificaciones moderadas en las MWDs como consecuencia del calentamiento, sin embargo, es claro que, en este caso, la MWDs no únicamente se desplazan, sino que aumentan su amplitud respecto a la muestra inicial, lo que es un indicativo de que tanto las reacciones de ramificación como las de rompimiento de cadena están modificando las MWDs en cantidades apreciables. Un análisis conjunto de la información relativa a las formulaciones conteniendo 0.50 y 1.0 phr, permite afirmar que, una mayor cantidad de

ZnSt₂ promueve que las reacciones de dehidrocloración ocurran con mayor frecuencia; dicho comportamiento puede ser atribuido a la producción de cantidades comparativamente mayores de ZnCl₂ en la formulación con mayor contenido de ZnSt₂. Finalmente, considerando únicamente los datos de la Tabla 1, podría ser afirmado que, la formulación conteniendo 2.0 phr de ZnSt₂ es la más “estable”, ya que presenta sólo una ligera acumulación de heptaienos, manteniendo el resto de los polienos su concentración prácticamente constante. Sin embargo, al analizar las MWDs mostradas en la Figura 1d, es posible concluir que esta formulación presenta grandes modificaciones en las MWDs, lo cual puede ser interpretado como debido a un aumento en la cinética de las reacciones secundarias, esta suposición es apoyada por la presencia de valores negativos de dP_n/dt para algunos valores de n (Tabla 1). Un análisis conjunto de la evidencia muestra que, en este caso (2.0 phr), tanto la velocidad de las reacciones de dehidrocloración, como la de las reacciones secundarias, es mayor que en la formulación conteniendo 1.0 phr de ZnSt₂ (debido probablemente a una mayor acumulación de ZnCl₂ en el sistema), sin embargo, el aumento en la velocidad de las reacciones secundarias debe ser comparativamente mayor, provocando los valores bajos de dP_n/dt determinados experimentalmente.

En términos generales, el comportamiento de las formulaciones ricas en ZnSt₂ puede ser explicado a partir del mostrado por las formulaciones carentes de CaSt₂, por lo tanto, en la Tabla 1 ha sido incluida información equivalente a la mostrada para la familia de formulaciones antes discutida. En dicha tabla puede ser apreciado que, la presencia de CaSt₂ en las formulaciones con el contenido de estearatos menor (0.25 phr), modifica notablemente la conducta degradativa del sistema, desapareciendo el predominio de las reacciones secundarias mostrado por la formulación carente de CaSt₂, dando lugar a un predominio de las reacciones de formación de polienos (dehidrocloraciones), lo que conlleva a la acumulación de dichas especies ($dP_n/dt > 0$). Al respecto de ello, es posible afirmar que la presencia de CaSt₂ en el sistema permite que ocurran reacciones de intercambio de éster² y que una pequeña cantidad extra de HCl sea capturada por el CaSt₂ (el ESO está presente en una cantidad relativamente alta y es también un estabilizante secundario); si únicamente ocurriesen dichas modificaciones, sería esperable una disminución en la velocidad de dehidrocloración. En contraparte, la presencia de CaSt₂ implica también una disminución de la cantidad de ZnSt₂ libre en la formulación (es adicionada una menor cantidad, y parte de el ZnSt₂ es consumido por el acomplejamiento con el CaSt₂¹³), lo que debería provocar un aumento en la velocidad de formación de polienos, pero también en su velocidad de consumo (mayor importancia de las reacciones secundarias). Adicionalmente, la presencia de CaSt₂ en el sistema, promueve la formación de cierta cantidad del estearato complejo Ca-Zn, sobre el cual existe controversia^{7-8,13} al respecto de su capacidad para reaccionar con el cloro alílico (acción estabilizante primaria); también ha sido reportado que este complejo es menos hábil para formar ZnCl₂ durante el proceso de estabilización¹³, lo que conllevaría a una disminución en la velocidad de degradación (efecto especialmente importante en sistemas donde no hay posibilidad de reacciones de intercambio de éster). Finalmente, una posibilidad alterna para explicar el comportamiento de estas formulaciones, es la participación del CaSt₂ en las reacciones secundarias, de forma que promueva una disminución en la velocidad a la que dichas reacciones ocurren. Para evaluar esta última posibilidad, es útil analizar el comportamiento de las formulaciones ricas en ZnSt₂, preparadas con 0.50 y 1.0 phr de estearatos totales, donde la presencia de CaSt₂ produjo únicamente modificaciones ligeras en la velocidad neta de acumulación de polienos; ello demuestra que, en sistemas con contenidos mayores

de estearatos, la inclusión del CaSt_2 en la formulación no provoca una modificación considerable en la cinética de acumulación de polienos. De acuerdo a lo anterior, puede ser propuesto que la inclusión de CaSt_2 en las formulaciones conteniendo 0.25 phr de estearatos, provocó que éstas modificaran su comportamiento, principalmente debido a la escasez de ZnSt_2 libre (dicha escasez se agudiza cuando la $X_{\text{CaSt}_2}=0.4$), lo que provoca un aumento en la cantidad relativa de reacciones de dehidrocloración y, a la poca acumulación de ZnCl_2 en el sistema conteniendo CaSt_2 (provocada tanto por la baja efectividad del complejo Ca-Zn para producir dicha especie, como por las reacciones de intercambio de éster ocurriendo en el sistema), lo que permite disminuir la velocidad de las reacciones secundarias. Por otra parte, en lo referente a las formulaciones preparadas con un contenido total de estearatos de 2.0 phr, es posible notar que, la presencia de CaSt_2 en la formulación, promueve que la velocidad de acumulación de los diferentes polienos aumente considerablemente respecto a aquella correspondiente a la formulación equivalente estabilizada únicamente con ZnSt_2 . Adicionalmente, puede ser apreciado que un aumento posterior en la cantidad relativa de CaSt_2 ($X_{\text{CaSt}_2}=0.4$), promueve una muy ligera disminución en la velocidad de acumulación de los diferentes polienos. Una posible explicación al comportamiento anterior, es la generación, en estas formulaciones, de cantidades comparativamente mayores de ZnCl_2 (dado su mayor contenido de ZnSt_2), que debido a la presencia en el sistema de cantidades comparativamente altas de ZnSt_2 , promueven un aumento mayor en la velocidad de las reacciones de dehidrocloración, que en la de las reacciones secundarias. Las MWDs de las formulaciones estudiadas en esta sección son mostradas en la Figura 2, donde puede ser apreciado que, con excepción de la formulación preparada con 0.25 phr de estearatos y con una $X_{\text{CaSt}_2}=0.4$, en general, como consecuencia del calentamiento, las muestras modifican considerablemente sus MWDs, lo que es un claro indicativo de que en el sistema están ocurriendo un número importante de reacciones secundarias. Adicionalmente, en las formulaciones preparadas con una $X_{\text{CaSt}_2}=0.2$, es claro que, al inicio de la reacción (hasta ~2 h), la zona de pesos moleculares bajos y medios (hasta $\sim 3 \times 10^5$ g/mol) se desplaza a la derecha en la gráfica, denotando dominio, en mayor o menor proporción, de las reacciones de ramificación por sobre las de rompimiento de cadena. Con excepción de la formulación conteniendo 0.25 phr de estearatos que, durante el tiempo de estudio no mostró signos de que predominaran las reacciones de rompimiento de cadena, en el resto de las formulaciones, posterior al periodo inicial antes mencionado, es claro que este tipo de reacciones va ganando importancia, provocando que, hacia el final del proceso, exista un claro desplazamiento de la MWD hacia la izquierda. En lo que respecta a las formulaciones con una $X_{\text{CaSt}_2}=0.4$, es claro que, durante todo el tiempo de degradación, están ocurriendo simultáneamente reacciones de ramificación y de rompimiento en cantidades similares, disputándose de momento a momento el predominio, pero, además, parece ser que, al menos en la formulación conteniendo 2.0 phr de estearatos, en cada tipo de reacciones participan preferentemente moléculas de zonas específicas de la distribución, lo que provoca que, aunque M_w permanezca prácticamente inalterado, la amplitud de la distribución sea considerablemente modificada.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten afirmar que: a) la acumulación de polienos en una muestra dada es el resultado del balance entre las reacciones de dehidrocloración (formadoras de polienos) y las reacciones secundarias (consumidoras de

polienos), b) la importancia relativa de las reacciones secundarias (rompimiento y ramificación), sólo puede ser evidenciada analizando los cambios en la MWD, ya que, dadas sus características propias, dichas reacciones pueden ocurrir en cantidades apreciables sin producir cambios importantes en M_n y/o M_w , c) el uso de cantidades mayores de estearatos no necesariamente conlleva a mejoras en la estabilidad térmica (en términos “absolutos”, suele perjudicial, aunque, en términos “relativos”, puede no serlo), d) en las formulaciones carentes de CaSt_2 , el alto nivel de estabilidad del color logrado (e.g. 0.25 y 2.0 phr de ZnSt_2), que sería tradicionalmente atribuible a la acción primaria del ZnSt_2 , en realidad es consecuencia del alto nivel de reacciones secundarias producido por la acumulación de grandes cantidades de ZnCl_2 , e) el comportamiento de las formulaciones ricas en ZnSt_2 , puede ser explicado a partir del comportamiento de las formulaciones carentes de CaSt_2 equivalentes, f) en términos generales, las formulaciones preparadas con una $X_{\text{CaSt}_2}=0.2$, muestran menor estabilidad que sus equivalentes carentes de CaSt_2 (efecto especialmente notorio en las formulaciones con 0.25 phr de mezcla estabilizante), sin embargo, la estabilidad mejora notablemente al aumentar el contenido relativo de CaSt_2 , es decir, al pasar a los sistemas preparados con una $X_{\text{CaSt}_2}=0.4$, g) en las formulaciones carentes de ZnSt_2 , la importancia relativa de las reacciones secundarias es mínima (en general, muestran un decaimiento exponencial en las tasas de acumulación de polienos al aumentar el valor de n y pocos cambios en la MWD al avanzar el proceso de degradación), h) el comportamiento de las formulaciones ricas en calcio, aunque complejo, puede ser explicado a partir del comportamiento mostrado por las formulaciones carentes de ZnSt_2 , donde la presencia del ZnSt_2 conlleva a que, en las formulaciones ricas en calcio ocurra una cantidad apreciable de reacciones secundarias, con la consecuente disminución en la cantidad acumulada de polienos, y la producción de cambios comparativamente mayores en las MWDs de las muestras.

Agradecimientos. A la Universidad de Guadalajara. PROSNI2009

Referencias

- 1.- M.H. Fisch; R. Bacaloglu *Plast. Rubber Compos.* 1999, 28, 119.
- 2.- R. Bacaloglu; M.H. Fisch; J. Kaufhold; H.J. Sander en *Plastics Additives Handbook 5th Edition*, H. Zweifel, Ed.; Hanser, 2001, 427.
- 3.- W. Manzoor; S.M. Yousaf; Z. Ahmad *Polym. Deg. Stab.* 1996, 51, 295.
- 4.- E.D. Owen; K.J. Msayib; *J. Polym. Sci. Part. A Polym. Chem.* 1989, 27, 399.
- 5.- M. Onozuka; *J. Polym. Sci. Part A-1*, 1967, 5, 2229.
- 6.- N.L. Thomas; *Plast. Rub. Comp Proc. Applic.* 1993, 19, 263.
- 7.- R. Benavides; M. Edge; N.S. Allen; M. Shah; M.M. Tellez *Polym. Deg. Stab.* 1995, 48, 377.
- 8.- R. Benavides; M. Edge; N.S. Allen; M. Shah *Polym. Deg. Stab.* 1997, 57, 25.
- 9.- H. Baltacioglu; D. Balköse *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 74, 2488.
- 10.- M.H. Fisch; R. Bacaloglu *J. Vinyl Additive Technol.* 1995, 1, 234.
- 11.- R. Bacaloglu; M.H. Fisch *Polym. Deg. Stab.* 1994, 45, 301.
- 12.- T. Kelen *J. Macromol. Sci. Chem.* 1978, 12, 349.
- 13.- M. Onozuka *J. Polym. Sci. Part A-1*. 1967, 5, 2229.

Tabla 1. Valores de dP_n/dt calculados para las formulaciones conteniendo más $ZnSt_2$ que $CaSt_2$

[$ZnSt_2$], phr	dP_7/dt , $\frac{\mu mol}{L \cdot h}$	dP_8/dt , $\frac{\mu mol}{L \cdot h}$	dP_9/dt , $\frac{\mu mol}{L \cdot h}$	dP_{10}/dt , $\frac{\mu mol}{L \cdot h}$	dP_{11}/dt , $\frac{\mu mol}{L \cdot h}$	dP_{15}/dt , $\frac{\mu mol}{L \cdot h}$	dP_{19}/dt , $\frac{\mu mol}{L \cdot h}$
$X_{CaSt_2}=0.0$							
0.25	-1.3	-1.2	-1.1	-0.9	-1.0	-0.5	-0.4
0.50	1.5	0.7	0.3	0.2	0.1	0.0	0.1
1.0	2.5	1.2	0.7	0.5	0.2	0.2	0.1
2.0	0.5	0.0	-0.2	-0.2	0.0	-0.2	-0.2
$X_{CaSt_2}=0.2$							
0.25	2.2	1.2	1.0	0.7	0.6	0.4	0.2
0.50	1.8	0.9	0.5	0.3	0.1	0.1	0.0
1.0	1.9	1.0	0.7	0.4	0.3	0.2	0.1
2.0	2.9	2.3	1.6	1.2	0.8	0.5	0.3
$X_{CaSt_2}=0.4$							
0.25	7.8	3.8	1.8	1.0	0.7	0.2	0.1
0.50	1.7	0.9	0.4	0.2	0.0	0.0	0.0
1.0	2.2	0.8	0.4	0.3	0.2	0.1	0.1
2.0	2.6	1.8	1.2	0.8	0.6	0.3	0.1

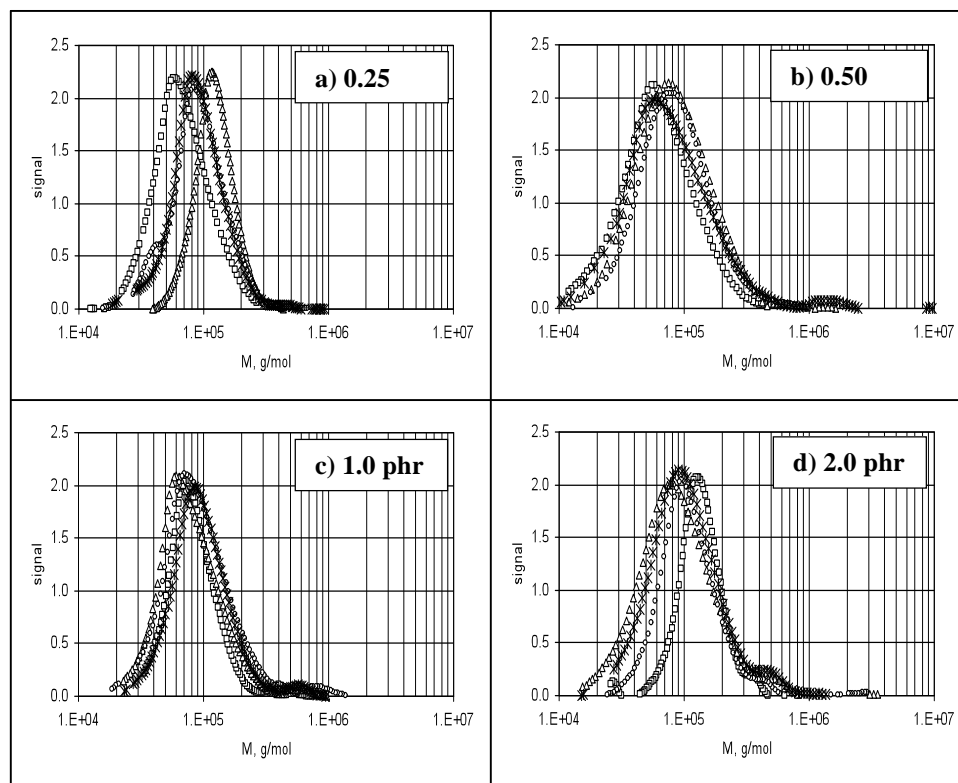


Figura 1. Distribuciones de peso molecular correspondientes a formulaciones estabilizadas únicamente con $ZnSt_2$ ((a) 0.25, (b) 0.5, (c) 1.0 y, (d) 2.0 phr) que fueron calentadas a $150 \pm 5^\circ C$, los tiempos preestablecidos siguientes: i) 0 h (\square), ii) 2 h (Δ), iii) 4 h (O) y, iv) 6 h ($*$).

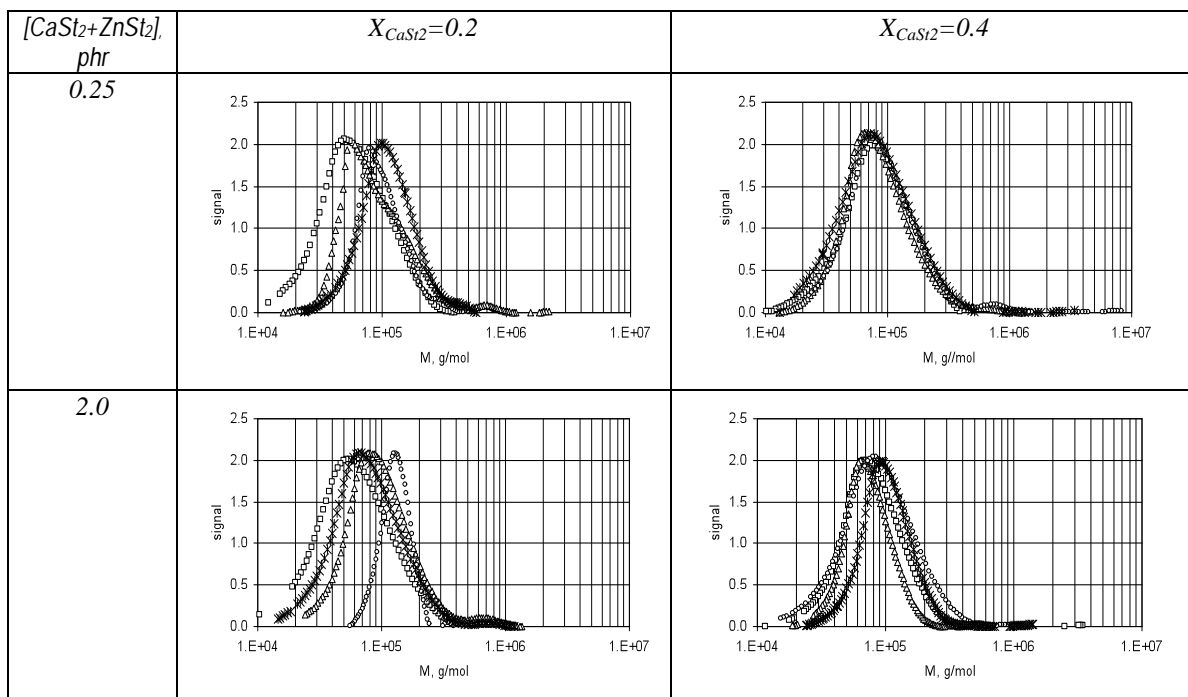


Figura 2. Distribuciones de peso molecular correspondientes a las formulaciones ricas en ZnSt₂ (0.25 o, 2.0 phr), que fueron calentadas a $150\pm 5^\circ\text{C}$ los tiempos preestablecidos siguientes: a) 0 h (\square), b) 2 h (Δ), c) 4 h (\circ) y, d) 6 h (\ast).

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE POLIPIRROL MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN.

V. M. Ovando-Medina¹, J. Ivón López-López², H. Martínez-Gutierrez³, Raquel Ledezma³, E. Mendizábal⁴, R.D. Peralta-Rodríguez³

¹Departamento de Ingeniería Química, Coordinación Académica Región Altiplano (COARA) Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Carretera a Cedral KM 5+600, San José de las Trojes, Matehuala, SLP, México 78700 – ovandomedina@yahoo.com.mx; ²Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), Facultad de Ingeniería Química – tyjill_77@hotmail.com; ³Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Saltillo, Coahuila, 25253 – raquel2605@hotmail.com, rene@ciqa.mx; ⁴Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería, Departamento de Química, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jal - lalomendizabal@hotmail.com

Resumen – Se realizó la síntesis de nanopartículas de polipirrol mediante polimerización en microemulsión por lotes usando dodecil sulfato de sodio como surfactante (SDS), persulfato de potasio como iniciador (KPS) y yodo como agente dopante. Se estudió el efecto de la concentración de pirrol, de dopante y de la temperatura de polimerización sobre las propiedades de los polímeros resultantes. Los análisis de espectroscopia de UV/Vis y FT-IR muestran que a medida que se incrementa la concentración de pirrol y de agente dopante y que la temperatura de reacción disminuye, se obtienen mayores longitudes de conjugación de enlaces π - π^* , así como un mejor efecto bipolarón.

Introducción

La combinación de polímeros y nanopartículas abre el camino a la ingeniería de composites flexibles que exhiben propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas ventajosas. Durante las últimas dos décadas se ha observado un incremento importante en el desarrollo de películas delgadas conductoras con transparencia óptica (PTC) debido a sus diversas aplicaciones en tecnologías actuales tales como pantallas de cristal – líquido, celdas fotovoltaicas, espejos de calor y, escudos de interferencia electromagnética (Jang y Oh, 2005). A la fecha, la preparación de películas delgadas conductoras ha sido ampliamente dependiente de materiales metálicos e inorgánicos y, en menor medida, de polímeros intrínsecamente conductores, conocidos como metales sintéticos (Cui y cols., 2001; Mas-Torrent y cols., 2001; Seo y cols., 2003).

Uno de los polímeros con propiedades conductoras que más interés ha tenido es el polipirrol (PPy) debido a su buena estabilidad ambiental, facilidad de síntesis y a su alta conductividad, entre otras características (1). El PPy ha sido utilizado en diferentes aplicaciones tales como baterías, supercapacitores, sensores y en materiales resistentes a la corrosión (2). Además, ha sido utilizado como relleno conductor en la elaboración de PTC. En general, los polímeros conductores por si mismos poseen bajas propiedades mecánicas, por ejemplo, son muy frágiles y tienen poca procesabilidad. Estas desventajas pueden ser superadas mediante la formación de mezclas o composites con matrices poliméricas con buena flexibilidad (Cairns y cols., 2003). Para obtener películas altamente transparentes, las partículas conductoras que se dispersarán en la matriz deben tener como máximo un diámetro promedio (Dp) aproximado de 200 nm, esto es, menos de la mitad de la longitud

de onda más corta de la luz visible (Jang y Oh, 2005). Además, las partículas conductoras deberán formar redes ultra-delgadas en la matriz en la que son dispersadas. En la síntesis de nanopartículas de polímero es muy difícil reducir el tamaño empleando técnicas convencionales de polimerización (emulsión, dispersión o suspensión) debido que las partículas son cinética y termodinámicamente inestables, lo cual propicia la coagulación (agregación partícula – partícula). Una técnica alternativa para la obtención in situ de partículas conductoras recubiertas compatibles con la matriz en la que serán dispersadas, con D_p pequeños y mono-dispersas es la obtención de partículas tipo núcleo – coraza mediante polimerización en microemulsión.

La polimerización en microemulsión permite no solo la obtención de polímeros con masas molares altas ($10^5 - 10^6$ g/mol) y velocidades de reacción elevadas debido a que los radicales libres crecen en relativo aislamiento (Candau, 1992) sino que además, es posible obtener látices que contienen partículas con diámetros más pequeños que los que se obtienen en la polimerización en emulsión (Puig, 1996). La síntesis insitu de partículas núcleo – coraza permite obtener partículas recubiertas de manera homogénea, lo cual favorecería la eficiencia de la dispersión de las partículas en la matriz como se ilustra en la Figura 1 y por lo tanto, también mejorar las propiedades ópticas y conductoras de la películas.

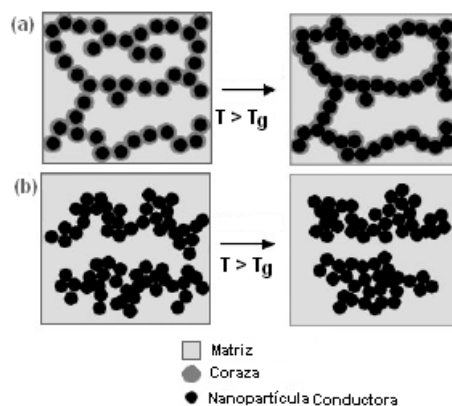


Figura 1. Representación esquemática de la formación de nano-redes conductoras dispersas en una matriz polimérica empleando diferentes tipos de nano-partículas conductoras: a) Nano-partículas recubiertas con una material compatibilizante con la matriz y b) partículas sin recubrimiento.

En este trabajo, se reporta el efecto de la concentración de monómero y de la temperatura de reacción en la síntesis de nanopartículas de polipirrol mediante polimerización en microemulsión por lotes empleando dodecil sulfato de sodio como surfactante y persulfato de sodio como iniciador.

Sección Experimental

En todos los experimentos se utilizó agua destilada. Todos los reactivos (pureza > 99%) fueron adquiridos de Aldrich y fueron utilizados tal como se recibieron. Las condiciones empleadas en las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1. Las microemulsiones normales en donde se hicieron las polimerizaciones fueron determinadas titulando visualmente con pirrol diferentes concentraciones de SDS en agua. Las reacciones se

realizaron en un reactor enchaquetado de vidrio de 1.0 L con agitación mecánica a 300 rpm. El surfactante, el agua y el KPS fueron puestos en el reactor y desgasificados mediante el burbujeo de argón de ultra-alta pureza (Infra ®) durante 15 minutos. Posteriormente, el sistema fue calentado mediante la recirculación de agua caliente a través de la chaqueta del reactor y el monómero fue agregado al alcanzar la temperatura especificada para dar inicio a la polimerización. La mezcla fue agitada y purgada con argón continuamente.

La purificación de los polímeros se llevó a cabo mediante la concentración de las muestras a 40 °C con aplicación de vacío y precipitándolas en una mezcla de etanol y acetona. Los polímeros precipitados fueron secados en una estufa de vacío a 40°C durante 24 horas.

Las muestras de los látices poliméricos fueron analizadas mediante espectroscopía de UV/Vis en un espectrofotómetro Genesys 10 (Thermo-Spectronic) y los polímeros purificados fueron analizados mediante espectroscopía de infrarrojo (Nicolet iS10 FT-IR). Las partículas fueron analizadas mediante microscopía de transmisión de electrones empleando una dilución de los látices en agua de 1:1000 en un microscopio de barrido XL 30 FEG en modo STEM.

Tabla 1. Condiciones experimentales empleadas en las polimerizaciones.

Reacción	Pirrol, g	SDS, g	Agua, g	KPS, g	Temperatura, °C
A	3.5	14.0	332.5	0.04	40
B	1.75	14.0	334.25	0.04	40
C	0.875	14.0	335.13	0.04	40
D	1.75	14.0	334.25	0.04	60
E	1.75	14.0	334.25	0.04	25

Resultados y Discusión

Los látices resultantes fueron estables por más de tres meses (no se observó precipitación). En la Figura 2 Se muestra el espectro de UV/Vis de las nanopartículas de polipirrol a diferentes concentraciones de pirrol y a 40°C. Los espectros muestran una absorción alrededor de los 480 nm y una fuerte absorción alrededor de los 800 nm. La primera banda de absorción está asociada con transiciones tipo $\pi-\pi^*$, mientras que la segunda está asignada al estado bipolarón del PPy, respectivamente. Se observaron picos similares para las reacciones realizadas a 25 y a 60 °C (Figura 3). A medida que se incrementa el contenido de monómero y de que se disminuye la temperatura de reacción, se obtienen mayores longitudes de conjugación $\pi-\pi^*$ y un efecto bipolarón, lo cual está directamente relacionado con las propiedades conductoras del polímero. Para las mismas concentraciones de surfactante, una baja temperatura de reacción es apropiada para reducir el espacio interno de las micelas en virtud de la desactivación de la movilidad de las cadenas de surfactante, obteniéndose así, partículas más pequeñas. A medida que la temperatura de polimerización se incrementa, las nanopartículas de PPy que se obtienen son más grandes debido a un incremento en la movilidad del surfactante. En la Figura 4 se muestra una imagen de las nanopartículas obtenida mediante STEM. Se observa en esta figura que existe una importante aglomeración de partículas, lo cual podría ser indicativo de que el polímero posee una baja Tg. Más estudios de caracterización son necesarios, ya que

tampoco fue posible caracterizar las muestras mediante dispersión de luz dinámica debido a que la muestra presenta una fuerte absorción.

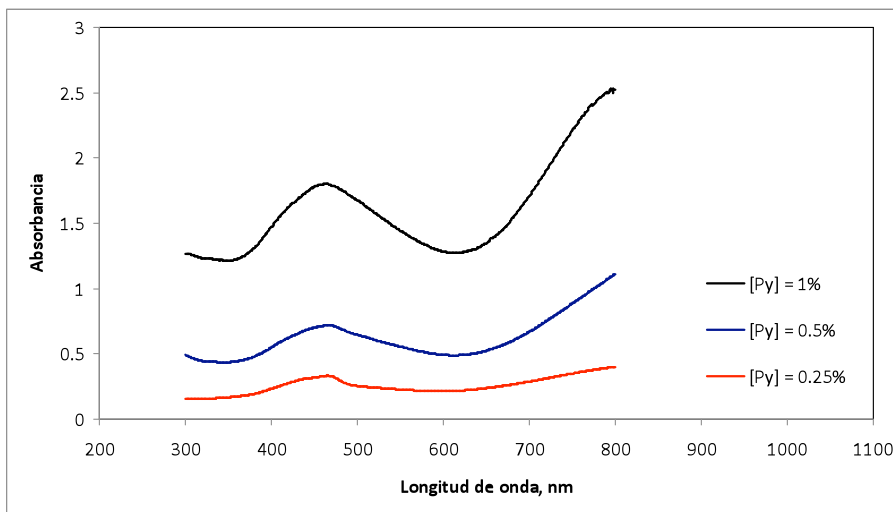


Figura 2. Espectros de Uv/Vis de los látices de polipirrol obtenidos mediante polimerización en microemulsión a diferentes temperaturas.

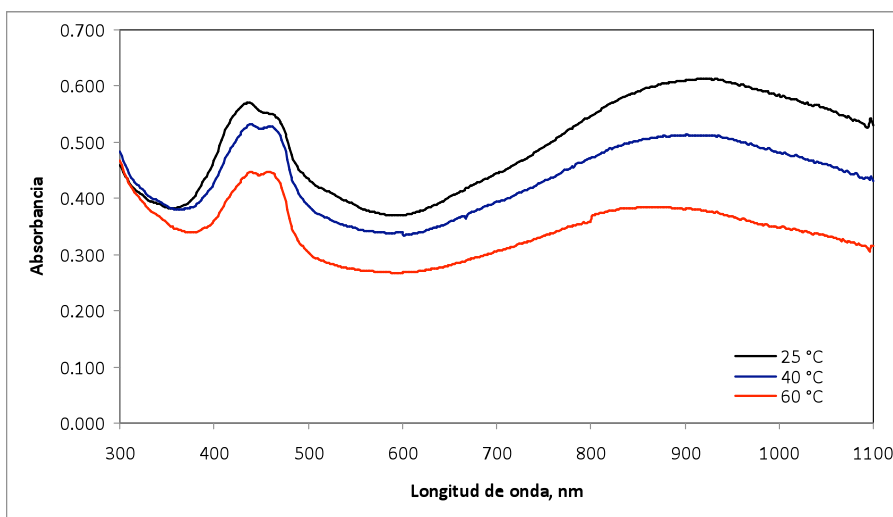


Figura 3. Espectros de Uv/Vis de los látices de polipirrol obtenidos mediante polimerización en microemulsión a diferentes temperaturas.

Los espectros de FT-IR (no mostrados aquí) de los polímeros resultantes presentan las características típicas del PPy, las cuales son consistentes con lo reportado en la literatura (Song, et al.). Se observaron picos alrededor de 1457, 1300 y 1175 cm^{-1} , los cuales se deben a vibraciones de estiramiento C – C del anillo, C – H en el plano y C – N. Un pico observado alrededor de 1550 cm^{-1} es atribuido a estiramientos C=C.

En la Figura 5 se muestran los espectros de Uv/Vis de los látices de polipirrol a diferentes concentraciones de yodo. La presencia de yodo como agente dopante, tiene un efecto muy importante sobre la conductividad de los polímeros, ya que se observa un fuerte incremento en la banda de absorción alrededor de los 900 nm (estado de bipolarón de los polímeros).

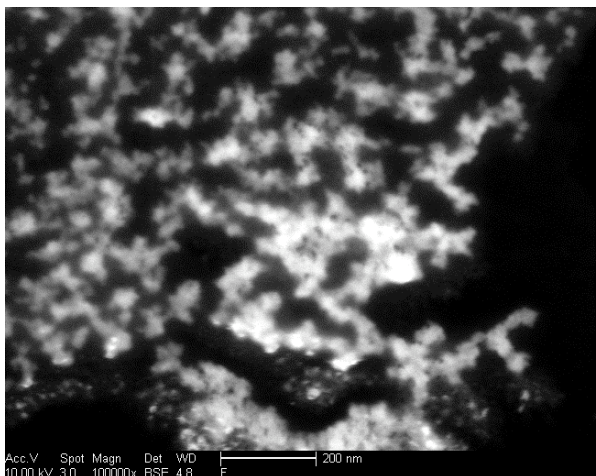


Figura 4. Imagen de STEM del látex correspondiente a la reacción C.

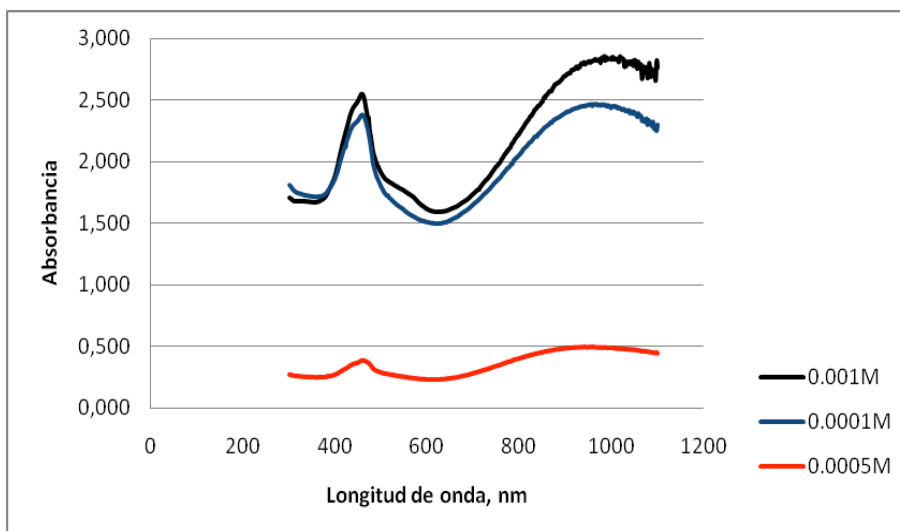


Figura 5. Espectros de Uv/Vis de los látices de polipirrol obtenidos mediante polimerización en microemulsión a concentraciones de yodo.

Conclusiones

Mediante polimerización en microemulsión, fue posible obtener látices estables empleando un surfactante aniónico. Se observó que a medida que se incrementa la concentración de pirrol y de agente dopante y que la temperatura de reacción disminuye, se obtienen mayores longitudes de conjugación de enlaces π - π^* , así como un mejor efecto bipolarón. Es necesario realizar mayores estudios para la caracterización de las propiedades coloidales de los látices.

Agradecimientos

El autor V.M. Ovando-Medina agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, México y al FAI-UASLP (proyectos # SEP-80843, C08-FAI-04-5.9).

Referencias

1. J. Jang; J.H. Oh Adv. Funct. Mater. 2005, 15, 494.
2. J. Cui; A. Wang; N.L. Edleman; J. Ni; P. Lee; N.R. Armstrong; T.J Marks Adv. Mater. 2001, 13, 1476.
3. M. Mas-Torrent; E. Laukhina; C. Rovira; J. Veciana; V. Tkcheva; L. Zorina; S. Khasanov Adv. Funct. Mater. 2001, 11, 299.
4. W.S. Seo; H.H. Jo; K. Lee; J.T. Park Adv. Mater. 2003, 15, 795.
5. Y.C. Liu; C.J. Tsai Chem. Mater. 2003, 15, 320.
6. J.M. Pernaut; J.R. Reynolds J. Phys. Chem. 2000, 17, 4080.
7. D.B. Cairns; M.A. Khan; C. Perruchot; A. Riede; S.P. Armes Chem. Mater. 2003, 15, 233.
8. F. Candau Polymerization in micro emulsion media. En Polymerization in Organized Media; Paleos, C.M., Ed.; Gordon and Breach Sci. Publ.; Philadelphia, 1992; Ch. 4, 215 - 283.
9. J.E. Puig in: The Polymeric Materials Encyclopedia, Vol. 6, Salamone, J.C. (Ed.), CRC Press, Boca Raton (1996), pp. 4333-4341.
10. M.K. Song; Y.T. Kim; B.S. Kim; J. Kim; K. Char; H.W. Ree Synth. Met. 2004, 141, 315.

DETERMINACIÓN DE LA ABRASIÓN EN MATERIALES HULADOS FORMULADOS CON COMPOSITOS PLÁSTICO-MADERA

F. Díaz-Torres^a; V. A. Lara-Valencia^a; M. A. Cerpa-Gallegos^a; M. Díaz-Hernández^c y S. García-Enriquez^{a,b}

^a Centro de Enseñanza Técnica Industrial. Nueva Escocia 1885 Col. Providencia, C.P.44620 Guadalajara, Jalisco. México. Pakolin_89@hotmail.com, vlara@gdl.ceti.mx, cerpag@ceti.mx, sgarcia@gdl.ceti.mx

^b Depto. Química. Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería, Universidad de Guadalajara.

^c Cámara de la Industria del Hule y Látex. mdhez-55@hotmail.com

Resumen.

En el mundo actual el área de los hules es un potencial para el desarrollo de nuevas tecnologías. Las principales líneas de investigación giran en torno al rehúso de los materiales ahulados de desperdicio, así como, a la incorporación de materiales poco convencionales, tales como los composites plástico-madera (WPC's), que algunas veces actúan como agentes reforzantes y otras únicamente como material de carga ó relleno, pero dichas capacidades de los materiales agregados a la formulación deben ser evaluados en el producto final para determinar la aplicación de los materiales. Una de las pruebas importantes para caracterizar hules es el desgaste a la abrasión, es por ello que en este trabajo presentaremos los resultados de la prueba de abrasión realizada a materiales ahulados formulados con materiales WPC's.

Introducción

El hule es uno de los materiales de origen polimérico más difícil de reciclar y de reutilizar en los procesos industriales, además presentan dificultades de degradación, sus desperdicios industriales son una fuente potencial de contaminación y aunado a lo anterior existe el grave problema de la escasez de materia prima para el proceso del hule, por todo lo anterior se ha puesto en claro, que la vía más idónea para la solución de los mencionados problemas es el reciclar, generando así un punto de interés científico y tecnológico.

Aunque la aplicación original del hule fue la fabricación de llantas, actualmente, los compuestos ahulados están presentes en numerosas y diversas aplicaciones, colaborando con ramos industriales tan diversos como: la industria automotriz en general (no únicamente la llantera), la industria del calzado y, la industria del juguete, entre otras muchas de relevancia equivalente. Las características actuales de una formulación de hule dada, son consecuencia directa de los componentes que participan en dicha formulación, de las interacciones entre ellos, y las particularidades históricas del procesado del material y del envejecimiento del producto terminado [Cazarez R., 2002].

Por otro lado, la resistencia a la abrasión está definida como la resistencia al desgaste por contacto con una superficie abrasiva en movimiento. La abrasión también se puede entender como el efecto de quitar mecánicamente partículas microscópicas de la superficie del material, debido a la fricción con otra superficie [Deloy Garnica., 1998]

Adentrándonos en los procesos industriales de materiales ahulados, la afirmación más evidente es que los compuestos de hule son materiales esencialmente multicomponentes, involucrando en los casos más modestos al menos una docena de ellos; cada uno con funciones semi-específicas. De entre los cuales se pueden mencionar el hule natural, hule sintético, aceleradores, agentes vulcanizantes, activadores, envejecedores, cargas, ablandadores y mejoradores de proceso entre otros [Cazarez R., 2002].

Como se menciona anteriormente las formulaciones de hules aceptan un sin número de componentes, las cargas pueden ser muy variadas, [Correa y col.,1998] reportan la utilización de fibras de madera en poliuretanos.

Se sabe que el polímero con más afinidad a la molécula del hule es el poliestireno, [Deloy Garnica., 1998] establece que los reforzantes orgánicos del hule pueden mejorar la resistencia a la abrasión y al desgarre sin afectar la elasticidad del material, así mismo menciona que un posible reforzante puede ser un derivado del estireno, aminoplastos, caseína o lignina, es por ello que en el presente trabajo se emplean composites a base de poliestireno y fibra lignocelulósica en la incorporación a la formulación de hule. Los composites a base de poliestireno presentan buenas propiedades mecánicas que se debe en parte a la participación de la madera en la mezcla [Maldas y col., 1990] y [Felix J. M y col., 1993] reportan la incorporación de celulosa a polímero con buenas propiedades mecánicas por la participación de esta.

Metodología

La fibra de coco y las maderas fueron molidas, y posteriormente tamizadas para su utilización en el composite. Los WPC's fueron obtenidos en un extrusor de doble husillo marca Leistritz Micro 27 GI/GG 32, posteriormente se procedió a la preparación de las formulaciones ahuladas. Las formulaciones de hule ensayadas se muestran en la Tabla 1.

Las mezclas de hule se procesaron en un molino de rodillos marca Shwabenthan polimix 80T, y se vulcanizaron a 155 °C durante 7 minutos. Se cortaron probetas de acuerdo a lo establecido por la norma de Abrasión DIN 53516, y se procedió a la prueba de desgaste en un Abrasímetro DIN marca HP norma 53516. Para el ensayo se pesaron las probetas antes y después de la prueba, y se evaluó por gravimetría el grado de desgaste de los materiales.

Tabla 1 Composición típica de una formulación ahulada

No.	Componente	Composición.
1	Hule natural	33 g
2	SBR	34 g
3	Hule reciclado	150 phr
4	Óxido de zinc	2.8 phr
5	De madera y/o WPC's	10-25 phr
6	Negro de humo HAF	50.0 phr
7	Azufre	2.8 phr

* phr: partes en peso por 100 partes en peso de hule.

Resultados

Se logró la incorporación de las partículas de fibra de coco, eucalipto, encino blanco y poliestireno, así como de sus respectivos WPC's como carga a la formulaciones ahuladas, empleando una cantidad de partículas de 10-25 partes por carga de formulación. Un comportamiento general que presentaron los compuestos de hule fue el abatimiento del olor característico del mismo. En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos para las formulaciones ensayadas, como hule (blanco), se presenta la formulación con únicamente hule sin ninguna carga adicional que las propias de una formulación común, hule (Ps) se refiere a las formulaciones realizadas con poliestireno como carga, posteriormente se muestran los hules formulados ya sea con la fibra de coco o con las partículas de madera y por último se presentan las realizadas con WPC's, los cuales fueron formulados con un 10% y 30% de partículas de madera respectivamente y el porcentaje restante del Ps.

En la Tabla 2. Se puede observar que el comportamiento a la abrasión del hule con Ps mostró un decremento en el valor de la abrasión, así mismo los hules formulados con coco presentaron una disminución del 6.2 % con respecto al hule sin carga, y del 5.8% con respecto al hule con Ps. Es evidente que la formulación sin carga presento mayor porcentaje de abrasión y al comparar con los datos presentados, se observa que la formulaciones con fibra de coco, muestra un decremento en todos los casos en el valor de la propiedad, sin embargo al comparar los valores de los hules que incluyen composite Ps-coco en su formulación se tiene una mejor respuesta al desgaste en el caso del empleo del WPC con 30% de coco en su composición.

Por otro lado los valores de abrasión para los hules con composites WPC's Eu y Eb tuvieron un comportamiento similar, no obstante en la formulación Hule-WPC 30% el valor aumenta con respecto al del 10%, que puede ser debido a la formación de aglomerados que promueven la abrasión o así mismo puede ser atribuido a las características inherentes de esta madera. Por otro lado la formulación de Hule-Eb con WPC al 10% no pudo ser analizado por detalles técnicos

Tabla 2. Comparativo de abrasión para hules con Madera-WPC's

Material	% Abrasión Hules-coco	% Abrasión Hules-Eu	% Abrasión Hules-Eb
Hule (Blanco)	13.10	13.10	13.10
Hule (Ps)	12.70	12.70	12.70
Hule con solo fibra	6.85	7.53	11.27
Hule con WPC 10%	10.48	11.95	-----
Hule con WPC 30%	8.10	12.55	7.00

Conclusiones

Se logró el aprovechamiento al incorporar partículas de poliestireno, fibra, madera, y de composites a formulaciones ahuladas. En cuanto al comportamiento a la abrasión se concluye que al adicionar partículas de fibra o de madera se mejoro el comportamiento al desgaste. La mejor resistencia a la abrasión la presentaron los hules con fibra y composite de coco. Se concluye también que conforme se adiciona partículas de fibra a la formulación el valor decrece considerablemente, lo anterior deja claro que, ocurre un refuerzo en el material ahulado o un regular grado de cristalización que se manifiesta en una mayor resistencia a la abrasión, así mismo cuando se incorpora el composite el valor de abrasión se ve favorecido cuando este tiene un contenido más elevado de fibra, excepto para el hule-Eu con 30% de WPC.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ing. Carlos Corral del CIATEG de León Guanajuato por el apoyo prestado.

Referencias

1. Correa R. A.; Nunes R. C. R. and Franco F. W. Z. (1998). *Polymer Composite*. **19** (2): 152.
2. Cazarez R. J. (2002). Tesis Ingeniería Química. Universidad de Guadalajara, Guadalajara Jal. Mex.
3. Deloy G. (1998) Diplomado de hules, Camara Regional de la Industria del Hule y Latex del Estado de Jalisco.
4. Felix J. M.; Gatenholm P. and Schreiber H. P. (1993). *Polymer Composite*. **14** (6): 449.
5. Maldas D. and Kokta B. V. (1990). *Polymer Composite*. **11** (2): 77
6. Standard test method for Abrasion DIN 53516.

APLICACIÓN DE UN HIDROGEL SULFONADO EN LA GERMINACIÓN Y CRECIMIENTO DE UNA SEMILLA DE MANZANA

A. E. Sanz-López^a; M. T. Híjar-Estrada^a; V. A. Lara-Valencia^a; M. A. Cerpa-Gallegos^a y S. García-Enriquez^{a,b}.

^aCentro de Enseñanza Técnica Industrial. Nueva Escocia No. 1885, Col. Providencia, C. P. 44620. Guadalajara Jal. Mex. Tere_hijar@yahoo.com, vlara@gdl.ceti.mx, cerpag@ceti.mx, sgarcia@gdl.ceti.mx

^bDepto. De Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara

Resumen

Los hidrogeles son materiales formados por redes poliméricas tridimensionales, cuya principal característica es la capacidad de retener agua en su estructura, es por ello que estos materiales están siendo empleados en múltiples aplicaciones, siendo las más importantes en el área médica y en la agricultura. Así mismo es sabido que en la actualidad, existe la preocupación por el buen manejo de los recursos naturales, por tal motivo los productores preocupados por el entorno ambiental, han buscado rutas alternativas para el cultivo de plantas y frutos, en este sentido los hidrogeles han sido de gran ayuda para la germinación de semillas y para el precultivo de plantas, es por ello que en este trabajo, presentamos la aplicación de los hidrogeles en la germinación de semillas de manzana (*Malus sylvestris Mill*), evaluando los tiempos de germinación con variaciones en las condiciones experimentales, para lograr obtener plantúculas desarrolladas que puedan ser transplantadas a campo abierto.

Introducción

Los hidrogeles son materiales formados por redes poliméricas tridimensionales¹, cuya principal característica es la capacidad de retener agua en su estructura^{2,3}, es por ello que estos materiales están siendo empleados en múltiples aplicaciones⁴, siendo las más importantes en el área médica y en la agricultura. Gran cantidad de semillas es difícil obtener su germinación en campo abierto, requiriendo de cuidados especiales en su cultivo. Así mismo, es sabido que en la actualidad existe la preocupación por el buen manejo de los recursos naturales, por tal motivo los productores preocupados por el entorno ambiental, han buscado rutas alternativas para el cultivo de plantas y frutos, en este sentido los hidrogeles han sido de gran ayuda para la germinación de semillas y para el precultivo de plantas, por lo anterior en este trabajo, presentamos la aplicación de los hidrogeles en la germinación de semillas de manzana (*Malus sylvestris Mill*), evaluando los tiempos de germinación con variaciones en las condiciones experimentales, para lograr obtener plantúculas desarrolladas que puedan ser transplantadas a campo abierto.

Materiales y métodos

Los hidrogeles acrílicos fueron sintetizados utilizando un sistema de polimerización en solución, mediante una técnica ya ensayada por nuestro grupo de investigación⁵, posteriormente fueron hinchados con agua destilada. Por otro lado las semillas de manzana (*Malus sylvestris Mill*) fueron extraídas del fruto y se colocaron en los hidrogeles en frascos de vidrio, el experimento se llevo a cabo a temperatura ambiente y en presencia de luz

natural y en ausencia de la mismas. La germinación de las semillas se llevó a cabo en hidrogel, suelo y en suelo con hidrogel, para comparar los tiempos de germinación y crecimiento de las plántulas, datos que fueron registrados día a día para determinar el comportamiento de las mismas.

Tabla 1. Condiciones experimentales.

<i>Germinación</i>	
Temperatura ambiente	25 °C
Temperatura controlada	18 °C
En presencia de Luz	
En ausencia de Luz	
Semillas tratadas	
Semillas sin tratamiento previo	

Tabla 2. Medios utilizados para la germinación

<i>Medio para la germinación</i>	<i>Sin nutrientes</i>	<i>Con nutriente</i>
Hidrogel	X	X
Hidrogel + tierra	X	X
Tierra pura	X	X

Resultados y Discusión.

Los hidrogeles empleados fueron óptimos para la retención de agua y se logró la aplicación para la germinación de las semillas. En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para la germinación de la semilla de manzana, en presencia de luz natural a temperatura ambiente. Previamente se le dio un tratamiento a la semilla, el cual consistió en dejar la semilla durante 15 días a una temperatura de 10 °C, posteriormente se colocó en un medio de hidrogel y se mantuvo a temperatura ambiente observando día a día los cambios en la semilla.

En general se observó que las semillas colocadas en los medios tierra e hidrogel + tierra no germinaron, sólo germinaron aquellas semillas en donde se utilizó hidrogel puro como medio de germinación. Así mismo se observó que las semillas que mostraron una germinación más rápida fueron aquellas en las que se empleó agente nutriente en el medio, sin embargo las que lograron el mayor crecimiento de todas, fueron los casos en los que se empleó la semilla con tratamiento previo Tabla 4. En las semillas tratadas en ausencia de luz, no se observó indicios de la germinación.

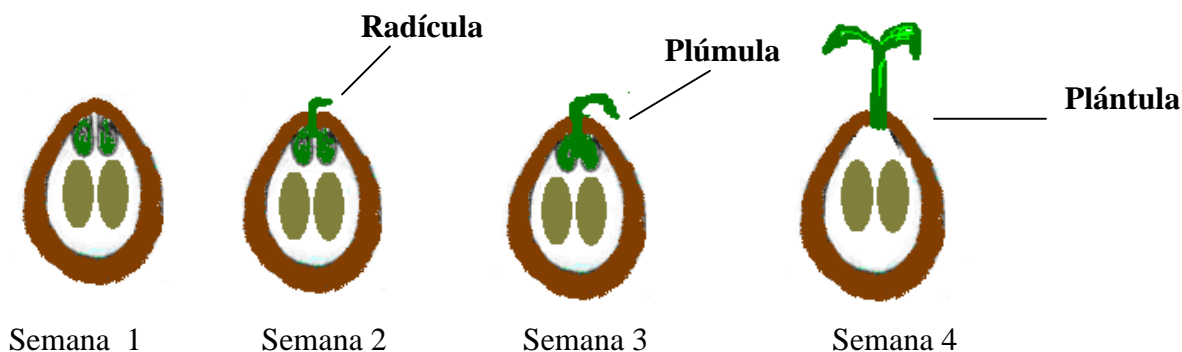


Figura 1. Esquema de la germinación de la semilla de manzana *Malus sylvestris Mill*

Tabla 3. Seguimiento de la germinación de semillas de manzana

No. de Prueba	Tiempo de germinación Semana 1 (Crecimiento en cm de la planta)	Tiempo de germinación Semana 2 (Crecimiento en cm de la planta)	Tiempo de germinación Semana 3 (Crecimiento en cm de la planta)	Tiempo de germinación Semana 4 (Crecimiento en cm de la planta)
Semilla 1	No medible, pero hay evidencias de la germinación Radícula	0.5 Aparición de plúmula	1.5 Planta	3 Planta

Tabla 4. Germinación de semillas en presencia de luz natural y agente nutritivo.

Medio utilizado	Semillas tratadas	Semillas no tratadas	Crecimientos (mm) semanas			
			1	2	3	4
Hidrogel	X		NC	5.0	15	30
Hidrogel		X	NC	2.76	4.17	5.12

Conclusiones

Se logró la germinación de la semilla de la manzana y el crecimiento de la plántula en menor tiempo que el requerido por la forma tradicional. La utilización de hidrogeles como sustrato de retención de la semilla, es una buena opción para la germinación de las mismas, ya que permite el control de la humedad, suficiente disponibilidad de oxígeno (al no ser muy compacto) que permite la respiración aerobia, por otro lado el empleo del hidrogel ayuda al control de la temperatura, y todos estos factores favorecen los distintos procesos metabólicos para el desarrollo de la plántula. Las plántulas obtenidas presentaron características adecuadas para su trasplante.

Referencias

1. Peppas N. A. and Mikos A.G, (1986) Preparation Methods, and Structure of Hydrogels, in Hydrogels in Medicine and Pharmacy (Ed. N. A. Peppas) (1)
2. Washington R. P., Steinbock O. (2001) J. Am. Chem. SOC., (123):7933
3. Garcia S.; Lopez, L; Zepeda, C.; Jiménez, R.; Prado, M.; Reyes, I.; Orozco, E. y Bautista, F. (2004) Memorias del XXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ,
4. Pizano N., R; Gradilla O., J. L.; García E., S.; Reyes G., I.; López U., L.; Orozco G., E. y Bautista R., F. (2005) Memorias del XXVI Encuentro Nacional de la AMIDIQ
5. M. Alejandra Cerpa G, J. Jaime Sánchez E, Viviana Carrillo L, Daniela Barba A M. Alejandra González A, Ignacio Reyes G, Vicente A. Lara V, Javier Bernache M, Fernando Bautista R y Salvador García E. (2008) Memorias del XI Simposio Latinoamericano de Polímeros y IX Congreso Iberoamericano de Polímeros

EVALUACION DE LA CINETICA DE HINCHAMIENTO DE HIDROGELES ACRILICOS SULFONADOS EN SOLUCIONES IONICAS

J. J. Herrera Vargas ^a; F. J. Monroy-Vázquez^a; Y. N. Villalobos-Jiménez^a; M. T. Híjar-Estrada^a;
V. A. Lara-Valencia^a; I. Reyes-González^b; M. A. Cerpa-Gallegos^a y S. García-Enriquez^{a, c}

^aCentro de Enseñanza Técnica Industrial. Nueva Escocia No. 1885, Col. Providencia, C. P. 44620.
Guadalajara Jal. Mex. Tere_hijar@yahoo.com, vlara@gdl.ceti.mx, cerpag@ceti.mx, sgarcia@gdl.ceti.mx

^bDepartamento de Ingeniería Química. ^cDepartamento de Química. CUCEI. Universidad de Guadalajara.
indurey@hotmail.com

Resumen

En el presente trabajo, reportamos la capacidad de hinchamiento de hidrogeles ácido acrílico-acrilamida-4 estiren sulfónico, en soluciones de: NH_4Cl , CaCO_3 , AlCl_3 , BaCl_2 , NaCl , KCl a concentraciones de 0.01, 0.1 y 1.0 moles/litro. Los hidrogeles que mayores hinchamientos presentaron, fueron aquellos que se hincharon en las soluciones con la menor concentración de sal. En general se observó que el hinchamiento depende del número de iones presentes en la solución.

Introducción

Los hidrogeles son materiales formados por redes poliméricas tridimensionales¹, cuya principal característica es la capacidad de retener agua en su estructura^{2,3}, cuando la absorben se hinchan, y aumentan considerablemente su volumen manteniendo su forma, son blandos y elásticos¹. La capacidad de absorción de agua ocurre hasta alcanzar un equilibrio fisicoquímico, como respuesta a diferentes tipos de estímulos como pueden ser; la luz, fuerza iónica, temperatura, potencial de hidrógeno, campo eléctrico o concentración de disolvente^{2,3}. La capacidad de hinchamiento se debe fundamentalmente a la presencia de algunos grupos funcionales, tales como: OH^- , COOH^- , CONH_2 , CONH^- y HSO_3^- entre otros^{1,4}. Adicionalmente esta propiedad depende del grado de entrecruzamiento, de la flexibilidad de las cadenas, de la tacticidad o cristalinidad del material, del medio líquido en el cual se encuentre inmerso. Por tal motivo en este trabajo reportamos la capacidad de hinchamiento en medios salinos.

Metodología

Los hidrogeles acrílicos fueron sintetizados utilizando un sistema de polimerización en solución, mediante una técnica ya ensayada por nuestro grupo de investigación, posteriormente fueron hinchados en soluciones de cloruro de sodio, cloruro de amonio, carbonato de calcio, cloruro de aluminio, cloruro de bario y cloruro de potasio en agua destilada, todas en concentraciones de 0.01 n/L, 0.1 n/L y 1.0 n/L. Se midió la cinética de hinchamiento por gravimetría, y fue modelado mediante el modelo de segundo orden.

Resultados y Discusión

Se observó una fuerte dependencia de la concentración de sales en el medio, es decir, a mayor concentración de iones, menor hinchamiento mostraron. En la Tabla 1 se muestran los grados de hinchamiento máximo para todas las concentraciones evaluadas. Se observó que los hidrogeles en soluciones salinas a la menor concentración hincharon 170 veces menos que los hidrogeles en agua pura.

Tabla 1 Hinchamientos máximos de hidrogeles sulfonados en soluciones salinas.

<i>Sal</i>	<i>Concentración (n/L)</i>	<i>Grado de Hinchamiento máximo</i>	<i>Sal</i>	<i>Concentración (n/L)</i>	<i>Grado de Hinchamiento máximo</i>
NH ₄ Cl	0.01	76,5	NaCl	0.01	79
	0.1	39,2		0.1	39
	1.0	16,2		1.0	21
CaCO ₃	0.01	79,2	KCl	0.01	76
	0.1	77,0		0.1	39
	1.0	70,4		1.0	24
AlCl ₃	0.01	62,9	H ₂ O		251
	0.1	24,0			
	1.0	2,8			
BaCl ₂	0.01	47,0			
	0.1	4,1			
	1.0	3,7			

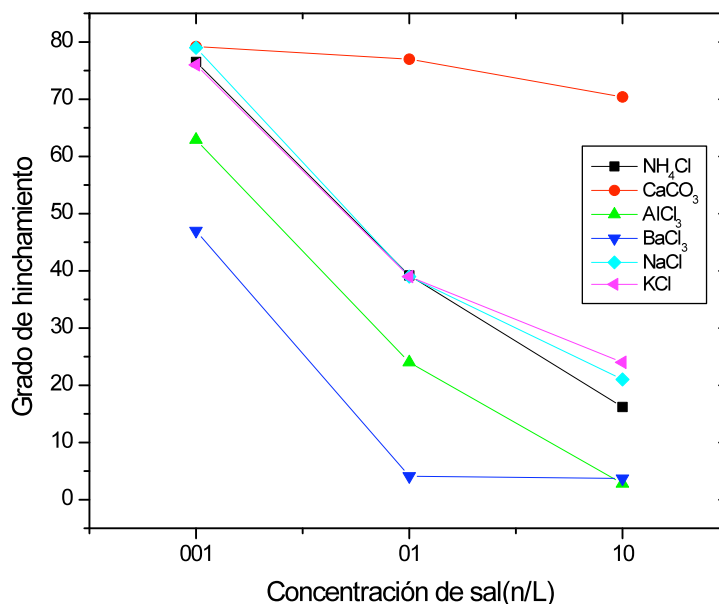


Figura 1 Grado de hinchamiento en función de la concentración y el tipo de sal.

Conclusiones

Se observó que los hidrogeles que mayores hinchamientos presentaron, fueron aquellos que se hincharon en las soluciones con la menor concentración molar de sal. El hinchamiento depende del número de iones presentes en la solución.

Referencias

1. Peppas N. A. and Mikos A.G, (1986) *Preparation Methods, and Structure of Hydrogels, in Hydrogels in Medicine and Pharmacy* (Ed. N. A. Peppas) (1)
2. Washington R. P., Steinbock O. (2001) *J. Am. Chem. SOC.*, (123):7933
3. Garcia S.; Lopez, L; Zepeda, C.; Jiménez, R.; Prado, M.; Reyes, I.; Orozco, E. y Bautista, F. (2004) *Memorias del XXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ*,
4. Pizano N., R; Gradilla O., J. L.; García E., S.; Reyes G., I.; López U., L.; Orozco G., E. y Bautista R., F. (2005) *Memorias del XXVI Encuentro Nacional de la AMIDIQ*
5. M. Alejandra Cerpa G, J. Jaime Sánchez E, Viviana Carrillo L, Daniela Barba A M. Alejandra González A, Ignacio Reyes G, Vicente A. Lara V, Javier Bernache M, Fernando Bautista R y Salvador García E. (2008) *Memorias del XI Simposio Latinoamericano de Polímeros y IX Congreso Iberoamericano de Polímeros*

EVALUACION DE LA CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO DE HIDROGLES SULFONADOS

A. P. Torres-Jaramillo^a; V. V. A. Fernández-Escamilla^b; I. Reyes-González^c; R. M. Jiménez-Amezcuca^c;
M. Rentería Urquiza^d; M. A. Cerpa-Gallegos^e y S. García-Enriquez^{a,d,e}

^a Escuela Preparatoria No.2. SEMS. Universidad de Guadalajara. Einsten_newton8@hotmail.com

^b Depto. de Ciencias Tecnológicas, CUCI, Ocotlán, Jalisco. Universidad de Guadalajara.

vladkram@yahoo.com

^c Depto. Ingeniería Química, ^dQuímica. CUCEI. Guadalajara, Jalisco, México. indurey@hotmail.com,
rosamjimenez@hotmail.com, reurmaite@yahoo.es

^e Centro de Enseñanza Técnica Industrial. Nueva Escocia 1885 Col. Providencia, C.P.44620 Guadalajara,
Jalisco. México. cerpag@ceti.mx, sgarcia@gdl.ceti.mx

RESUMEN

En este trabajo se reporta la síntesis de hidrogeles en base de ácido acrílico-co-ácido 4-estireno sulfónico, en relaciones de 95/5, 90/10, 85/15 y 80/20. Estos fueron obtenidos mediante un sistema en solución, utilizando un sistema redox como iniciador. Se siguió por gravimetría la absorción de agua a 25 °C. Se observó que la capacidad de hidratación depende fuertemente de la composición química, así como de la cantidad de iniciador utilizada durante la síntesis. Los datos cinéticos obtenidos fueron analizados mediante los modelos de la potencia y de segundo orden. Se observó que el mejor modelo para estas cinéticas fue el de segundo orden.

INTRODUCCION

Los hidrogeles son materiales poliméricos que tienen una gran capacidad de absorción de agua, pero son insolubles en ella; cuando la absorben se hinchan, y aumentan considerablemente su volumen manteniendo su forma, son blandos y elásticos¹. La capacidad de absorción de agua ocurre hasta alcanzar un equilibrio fisicoquímico, como respuesta a diferentes tipos de estímulos como pueden ser; la luz, fuerza iónica, temperatura, potencial de hidrógeno, campo eléctrico o concentración de disolvente^{2,3}. La capacidad de hinchamiento se debe fundamentalmente a la presencia de algunos grupos funcionales, tales como: OH , COOH , CONH_2 , CONH y HSO_3^- entre otros. Adicionalmente esta propiedad depende del grado de entrecruzamiento, de la flexibilidad de las cadenas, de la tacticidad o cristalinidad del material⁴, así como de la historia térmica antes y durante la reacción^{5,6}.

La presencia del agua es benéfica para la biocompatibilidad de los hidrogeles, pero causa una disminución en sus propiedades mecánicas, por lo que se requiere desarrollarlos con gran capacidad de absorción, pero que mantengan buenas propiedades mecánicas⁷. Se han reportado trabajos relacionados con la síntesis y caracterización de hidrogeles a base de ácido acrílico⁸ bajo estricto control térmico en la reacción, por iniciación redox^{8,9} y fotoiniciada^{6,10-12}, y se reportó que pueden presentar microestructura, mesoestructura y macroestructura.

Se ha mostrado que la estructuración física de un hidrogel depende de la historia térmica que ha tenido el material⁶. Sin embargo, la composición química del hidrogel genera diferencias en la capacidad de hidratación del mismo, por lo cual en éste trabajo se reporta la síntesis de hidrogeles con distinta composición química 100/0, 95/5, 90/10, 85/15 y 80/20 ácido acrílico/ ácido 4-estirensulfónico respectivamente, obtenidos por iniciación redox, variando la cantidad de iniciador. Se seguirán las cinéticas de hinchamiento en agua por gravimetría.

METODOLOGÍA

Se sintetizaron hidrogeles acrílicos sulfonados (copolímeros) en un sistema de polimerización en solución, usando como co-monómeros ácido acrílico ($H_2C=CHCOOH$ de la marca Aldrich con una pureza de 99 %) y ácido 4-estirensulfónico ($H_2C=CHC_6H_4SO_3Na$ de la marca Aldrich con una pureza de 99 %), diacrilato de glicerol ($CH_2COOH-CHOH-CH_2COOH$) como agente reticulante, agua des-ionizada como solvente, hidróxido de potasio (KOH) en solución acuosa al 47 % en peso como agente neutralizante y como iniciadores persulfato de potasio (marca Aldrich, 99.3 %) y metabisulfito de potasio (marca Golden Bell, 99.7 %) como par electrónico.

El procedimiento seguido es el siguiente: el ácido 4-estirensulfónico se disuelve en agua y se añade el ácido acrílico, después se agrega la cantidad de agente reticulante (4.0 %). Se adiciona azul de bromotimol y se neutraliza esta mezcla con hidróxido de potasio. La polimerización se llevo a cabo en frascos de vidrio de 50 ml, estos fueron llenados con 40 ml y se dejaron en un baño isotérmico a 25 °C. Posteriormente, se agrega el persulfato de potasio e inmediatamente después el metabisulfito agitando fuertemente. Se cortaron probetas y se dejaron secar en un horno a 60 °C, hasta alcanzar peso constante. La cinética de hinchamiento se siguió por gravimetría.

RESULTADOS

En la Tabla 1 se muestran los resultados del hinchamiento máximo obtenido para todas las composiciones evaluadas. Durante la evaluación de la capacidad de hidratación, todos los hidrogeles mantuvieron su forma, así como sus propiedades mecánicas.

Tabla 1. Hinchamiento máximo para los copolímeros evaluados.

Cantidad iniciador (%)	Hinchamiento máximo (%)			
	95/5 *	90/10 *	85/15 *	80/20 *
0.2	16138± 387	15370 ± 369	14645 ± 351	13357 ± 321
0.4	27629± 856	25617 ± 794	23887 ± 740	17340 ± 538
0.6	32006± 1280	27550 ± 1102	26150 ± 1046	21855 ± 874
0.8	39104± 1760	35884 ± 1615	31837 ± 1433	25465 ± 1146
1.0	48134± 1733	44373 ± 1597	33968 ± 1223	27876 ± 1004

*ácido acrílico/ ácido 4-estirensulfónico

En la Figura 1, se puede observar la cinética de hinchamiento para los hidrogeles con 95/5 % ácido acrílico/ ácido 4-estirensulfónico, donde se aprecia como la capacidad de hinchamiento se incrementa al aumentar la cantidad de iniciador, la cual alcanzo un 48,134

% de hinchamiento con 1.0 % de iniciador y 16,138 % los obtenidos con 0.2 %. Los hidrogeles alcanzaron el equilibrio alrededor de las 30 horas de estar sumergidos en agua. Todas las composiciones presentaron comportamientos similares.

En la Figura 2, se muestran el hinchamiento máximo en función de la cantidad de iniciador utilizado. Se observa que al aumentar la cantidad de iniciador la capacidad de hidratación es mayor. Así mismo al aumentar la cantidad de ácido 4-estirensulfónico, la cantidad de agua absorbida es menor.

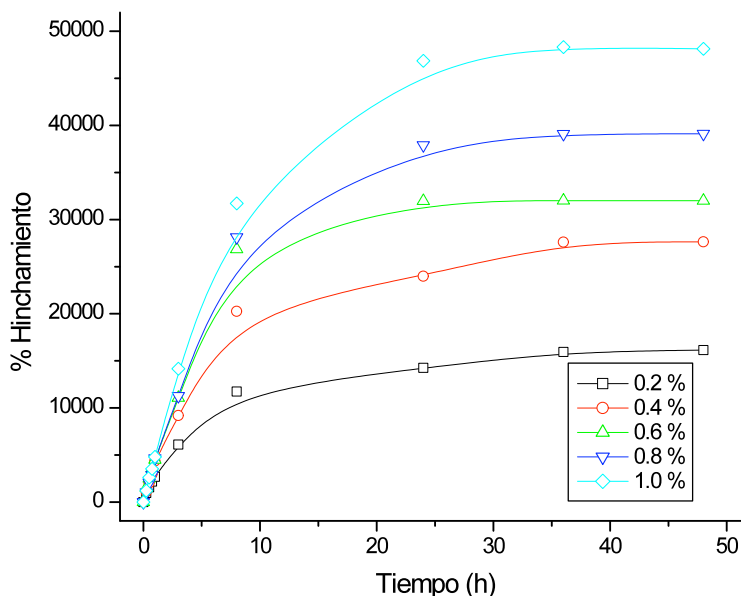


Figura 1. Cinética de hinchamiento de hidrogeles 95/5 % ácido acrílico/ ácido 4-estirensulfónico

La cinética de hinchamiento no fue posible modelarla de acuerdo a la ley de la potencia, ya que los valores de R (factor de linealidad) para la mayor parte de los hidrogeles son inferiores a 0.95. En la Figura 3 se muestran los datos analizados por la ley del segundo orden para los hidrogeles 95/5 % ácido acrílico/ ácido 4-estirensulfónico, mostrando valores superiores a 0.985 para todos los hidrogeles evaluados.

En la Tabla 2 se muestran los valores de la constante de resistencia a la hidratación K, observándose como el valor decrece al aumentar la cantidad de iniciador, así como al disminuir la cantidad de ácido 4-estirensulfónico en el hidrogel.

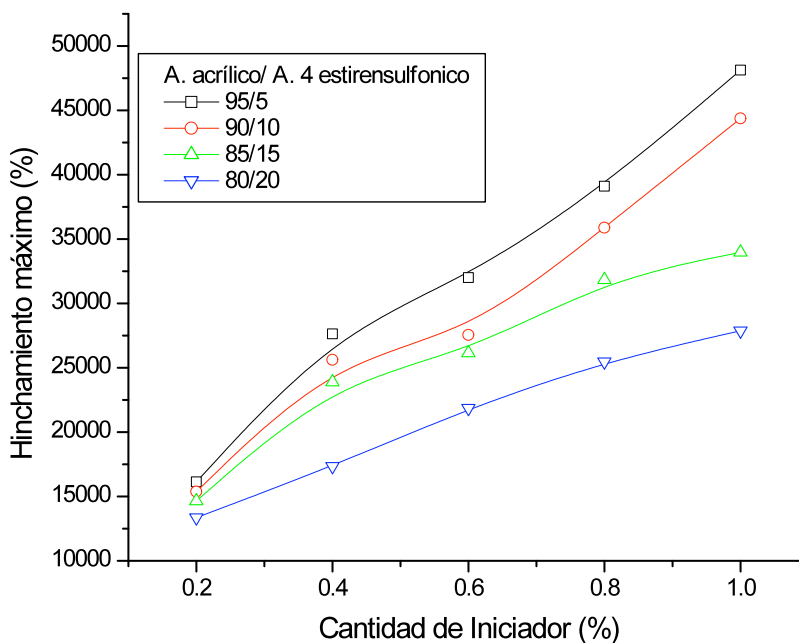


Figura 2. Hinchamiento máximo en función de la cantidad de iniciador, para todas los copolímeros evaluados

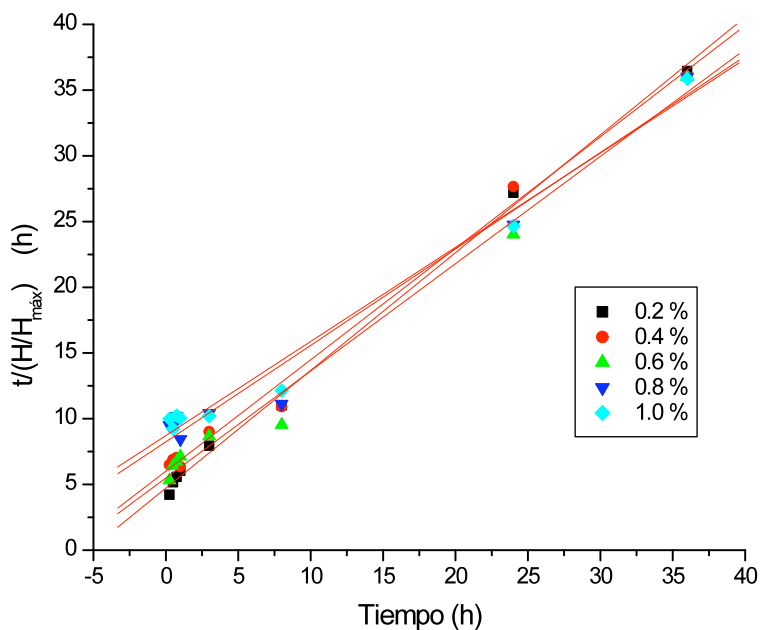


Figura 3. Relación de tiempo / [H / H_{máx}] en función del tiempo de hinchamiento de hidrogeles 95/5 % ácido acrílico/ ácido 4-estirensulfónico

Tabla 2. Valores de la constante K obtenidos por el modelo de segundo orden para los hidrogeles evaluados

Cantidad iniciador (%)	K ((g xerogel/g agua) min ⁻¹) * 10 ⁵			
	95/5 *	90/10 *	85/15 *	80/20 *
0.2	8.649	7.334	7.620	8.479
0.4	4.934	4.440	5.471	6.975
0.6	3.830	4.588	4.398	5.488
0.8	3.016	3.502	4.148	4.462
1.0	2.319	3.092	3.915	5.034

*ácido acrílico/ ácido 4-estirensulfónico

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar hidrogeles que presentaron homogeneidad en la mayoría de las composiciones. Se encontró que la capacidad de hidratación depende fuertemente de la composición química, variando en forma decreciente al incrementar la cantidad del ácido 4-estirensulfónico.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Pinzón, N.; Espinosa, A.; Perilla, J.; Hernández, E. y Katime, I. (2002). *Rev. Iberoamericana de polímeros*. 3 (2): 38.
2. Barbucci, R.; Magnani, A. and Consumi, M. (2000). *Macromolecules*. (33): 7475.
3. Escobar, J. L.; García, D. M.; Valerino, A.; Zaldivar1, D.; Hernández E. y Katime, I. (2003). *Rev. Iberoamericana de polímeros*. 4 (4):1.
4. Washington RP, Steinbock O. (2001). *J. Am. Chem. Soc.* (123), 7933-7934.
5. Orozco, E.; Prado, M.; Jiménez, R. M.; López, L. C.; Reyes, I.; García, S. y Bautista, F. (2005) *Memorias del Internacional Community for Composites Engineering*. Tenerife, España.
6. Pizano N.,R; Gradilla O., J. L.; García E., S.; Reyes G., I.; López U., L.; Orozco G., E. y Bautista R., F. (2005). *Memorias del XXVI Encuentro Nacional de la AMIDIQ*.
7. Kinney, A. B. and Sranton A. B. (1994). *Superabsorbent Polymers*, ACS Symposium series 573.
8. Casillas T., J. E. (2000). *Caracterización de un hidrogel acrílico*. Tesis de licenciatura de Ingeniería Química. Universidad de Guadalajara.
9. García, S.; López, L.; Zepeda, C.; Jiménez, R.; Prado, M.; Reyes, I.; Orozco, E. y Bautista, F. (2004). *Memorias del XXV Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química*.
10. Jiménez, R.; López, L.; Reyes, I.; Prado, M.; García, S.; Orozco, E. y Bautista, F. (2003). *Memorias del XII International Materials Research Congreso*.
11. Quiroz A., E. A.; Camacho C., C.; Reyes G., I.; Jasso G., C. F.; García E., S. y Bautista R., F. (2006). *Memorias del XXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ*.
12. Quiroz, E. A.; Camacho, C.; Reyes, I.; Jasso, F.; García, S.; y Bautista, F. (2006). *World Polymer Congress 41st International Symposium on Macromolecules*. Rio de Janeiro, Brazil.

INFLUENCIA DE LA COMPOSICION QUIMICA DE UN HIDROGEL ACRILICO, SOBRE LA CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO

M. G. Baez-Reyes^a; J. J. Herrera-Vargas^a; M. A. Cerpa-Gallegos^a; I. Reyes-González^b;
R. M. Jiménez-Amezcu^b; M. Rentería-Urquiza^c y S. García-Enriquez^{a,c}

^a Centro de Enseñanza Técnica Industrial, Guadalajara, Jalisco, México. cerpag@ceti.mx,
sgarcia@gdl.ceti.mx

Nueva Escocia 1885, C.P. 44620, Fraccionamiento Providencia, Guadalajara, Jalisco, México.

^b Depto. Ingeniería Química, ^c Depto. Química, Universidad de Guadalajara. indurey@hotmail.com,
rosamjimenez@hotmail.com, reurmaite@yahoo.es

Resumen

En este trabajo se reporta la influencia de la composición química de un hidrogel ácido acrílico-co-acrilamida sobre la capacidad de hidratación. Estos fueron sintetizados por fotopolimerización en un sistema en solución. La composición química fue variada de proporciones de 10 %, iniciando con 100 % ácido acrílico 0 % acrilamida hasta llegar a la composición 0-100 respectivamente. Se sintetizaron mediante dos variantes; la primera con tratamiento térmico y la segunda sin tratamiento térmico. La capacidad de hidratación se evaluó por gravimetría. Los hidrogeles presentaron homogeneidad en la mayoría de las composiciones en ambos tratamientos, en cuanto color, superficie y tiempos de reacción; sin embargo al tacto son un poco más rígidos los hidrogeles con tratamiento térmico. La cantidad de agua absorbida disminuyó con el tratamiento térmico.

Introducción

Los hidrogeles son materiales poliméricos que tienen una gran capacidad de absorción de agua, pero son insolubles en ella; cuando la absorben se hinchan, y aumentan considerablemente su volumen manteniendo su forma, son blandos y elásticos¹. La capacidad de absorción de agua ocurre hasta alcanzar un equilibrio fisicoquímico, como respuesta a diferentes tipos de estímulos como pueden ser; la luz, fuerza iónica, temperatura, potencial de hidrógeno, campo eléctrico o concentración de disolvente^{2,3}. La capacidad de hinchamiento se debe fundamentalmente a la presencia de algunos grupos funcionales, tales como: OH , COOH , CONH_2 , CONH y HSO_3^- entre otros. Adicionalmente esta propiedad depende del grado de entrecruzamiento, de la flexibilidad de las cadenas, de la tacticidad o cristalinidad del material⁴, así como de la historia térmica antes y durante la reacción^{5,6}.

La presencia del agua es benéfica para la biocompatibilidad de los hidrogeles, pero causa una disminución en sus propiedades mecánicas, por lo que se requiere desarrollarlos con gran capacidad de absorción, pero que mantengan buenas propiedades mecánicas⁷. Se han presentado trabajos relacionados con la síntesis y caracterización de hidrogeles a base de ácido acrílico y acrilamida⁸ bajo estricto control térmico en la reacción, por iniciación redox^{8,9} y fotoiniciada^{6,10-12}, y se reportó que pueden presentar multiestructuras.

La fotopolimerización es un método alternativo en las síntesis de hidrogeles que nos permite un mejor control sobre la cinética de reacción, debido a que se asegura que el sistema es homogéneo^{11,12}. Se ha mostrado que la estructuración física de un hidrogel depende de la historia térmica que ha tenido el material⁶. Sin embargo, la composición química del hidrogel genera diferencias en la capacidad de hidratación del mismo, por lo

cual en este trabajo se reporta la síntesis de hidrogeles con distinta composición química (iniciando de 100 % ácido acrílico, variando la composición de 10 en 10 hasta llegar a un 100% acrilamida), obtenidos mediante dos vertientes: la primera será realizando la polimerización inmediatamente después de realizada la mezcla de los co-monómeros y la segunda dándoles un tratamiento térmico por un tiempo de 24 horas previo a la polimerización. Se seguirán las cinéticas de hinchamiento en agua por gravimetría.

Materiales y métodos

Se sintetizaron hidrogeles acrílicos (copolímeros) en un sistema de polimerización en solución, usando como co-monómeros ácido acrílico ($H_2C=CHCOOH$ de la marca Aldrich con una pureza de 99%) y acrilamida ($H_2C=CHCONH_2$ de la marca Aldrich con una pureza de 99%), diacrilato de glicerol ($CH_2COOH-CHOH-CH_2COOH$) como agente reticulante, agua desionizada como solvente, hidróxido de potasio (KOH) en solución acuosa al 47% en peso como agente neutralizante e Irgacure 2959 como fotoiniciador (en solución 3g/10ml de metanol).

El procedimiento es: la acrilamida se disuelve en agua y se añade el ácido acrílico, después se agrega el agente reticulante. Se adiciona azul de bromotimol el cual torna la mezcla a un color amarillo paja que nos indica un pH ácido. Se neutraliza esta mezcla con hidróxido de potasio. Con esta técnica se preparan once formulaciones diferentes, variando la relación entre ácido acrílico y acrilamida. Cada formulación se divide en dos porciones, la primera porción de cada formulación es tratada térmicamente por un lapso de 24 horas a $3^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$ y las otras once se procede a su fotopolimerización inmediatamente después de neutralizadas. Para la polimerización se agregan 2 ml de la solución de fotoiniciador, La solución se vierte en el reactor de charola y se coloca en un baño isotérmico a 15cm de distancia de la lámpara de luz ultravioleta modelo VCL 7000-1, 118 voltios, 15 W, dentro de una caja de madera cerrada, durante 20 minutos. Se seca a $60^{\circ}C$ el gel obtenido y después se lija y pesa para obtener el peso inicial.

La cinética de hinchamiento se siguió por gravimetría, se inicia con el xerogel y se determina cuanta cantidad de agua es capaz de retener el hidrogel. La nomenclatura utilizada será con la letra A seguida del porcentaje que la acrilamida presente en el hidrogel.

Resultados y Discusión

En la figura 1.1, se puede observar que las cinéticas no son estables; es decir, no se puede determinar que se siga una tendencia con respecto a las composiciones. Se observa que solo la composición de 0 A presenta el mayor porcentaje de hinchamiento, siendo cercano al doble del valor que muestran las composiciones de 10 A, así mismo se observa la separación de 0 A y 100 A del resto de las composiciones, la primera con un hinchamiento más alto y la segunda con un valor de hinchamiento más bajo.

En la figura 1.2 se muestran las cinéticas de los hidrogeles con tratamiento térmico, donde se puede ver como los hidrogeles con 0 y 10 A presentan el mayor porcentaje de hinchamientos. Respecto a la composiciones mayor a 20 A se observó una disminución

constante al incrementar la cantidad de acrilamida y disminuir la presencia de ácido acrílico.

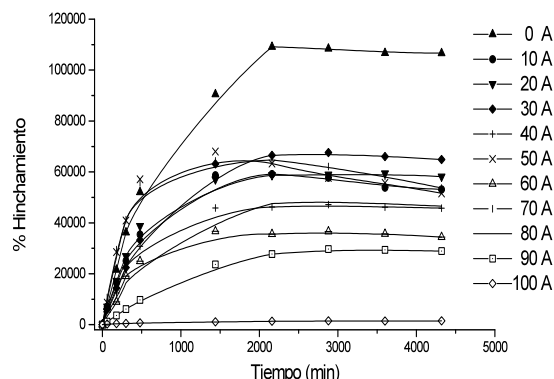


Figura 1.1 Cinética de hinchamiento de hidrogel sin tratamiento térmico en función del tiempo de hidratación.

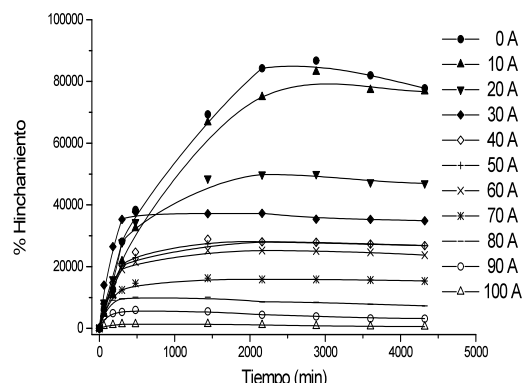


Figura 1.2 Cinética de hinchamiento de hidrogel con tratamiento térmico en función del tiempo de hidratación.

En la Tabla 1 se muestran los datos de hinchamiento máximo ($H_{m\acute{a}x}$) para cada uno de los hidrogel evaluados. Realizamos la comparación de ambos casos y se observó que el tratamiento térmico no solo le brinda al hidrogel mayor solidez, firmeza y consistencia, sino que también le da una tendencia en proporción a la composición de los mismos.

En la figura 1.3 se muestra el porcentaje de $H_{m\acute{a}x}$ con respecto al porcentaje de acrilamida en la composición química del hidrogel y se hace la comparación entre los que tienen un tratamiento térmico antes de la polimerización y los que fueron hechos inmediatamente después de la preparación de la solución polimerizable.

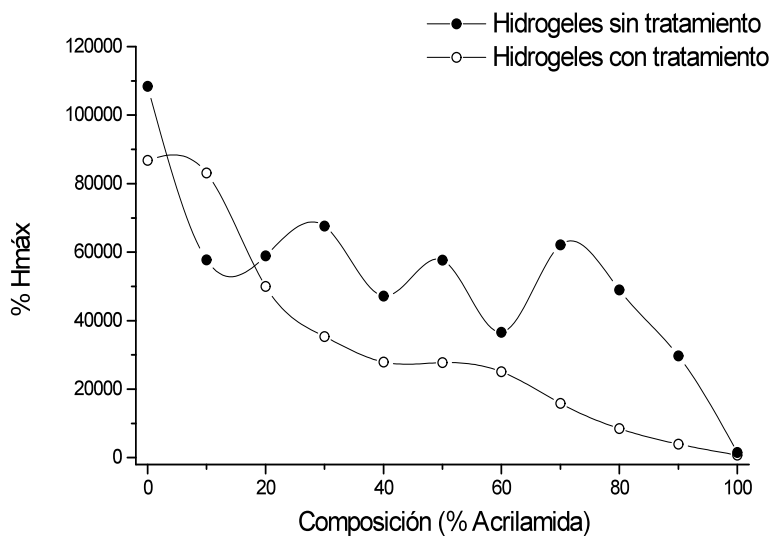


Figura 1.3 Hinchamiento máximo en función del porcentaje de acrilamida presente en cada uno de los hidrogel evaluados.

Se logró observar que los hidrogeles sin tratamiento térmico presentan una oscilación notable en las diferentes composiciones de los hidrogeles.

Respecto a los hidrogeles con tratamiento térmico, se ve una clara tendencia a disminuir el porcentaje de $H_{m\acute{a}x}$ respecto a la composición, es decir, mientras más porcentaje de acrilamida se encuentre presente, menor es la capacidad del hidrogel de absorber agua.

La cinética de hinchamiento no fue posible modelarla de acuerdo a la ley de la potencia, ya que los valores de R para la mayor parte de los hidrogeles son inferiores a 0.95, siendo las composiciones superiores a 60 A las que más se desvían del modelo de la ley de la potencia, para ambos casos. Con lo cual podemos considerar que se aleja de la linealidad.

Se encontró que el modelado de segundo orden (ecuación 1.1) describe bien el comportamiento de los sistemas, según se muestra en las figuras 1.5 y 1.6.

$$\frac{t}{(H/H_{m\acute{a}x})} = \frac{1}{kH_{m\acute{a}x}} + t \quad (1.1)$$

Los resultados de este método se muestran en la tabla 1 donde se pueden observar los datos de la constante K, el factor de linealidad R y el hinchamiento máximo alcanzado por cada hidrogel.

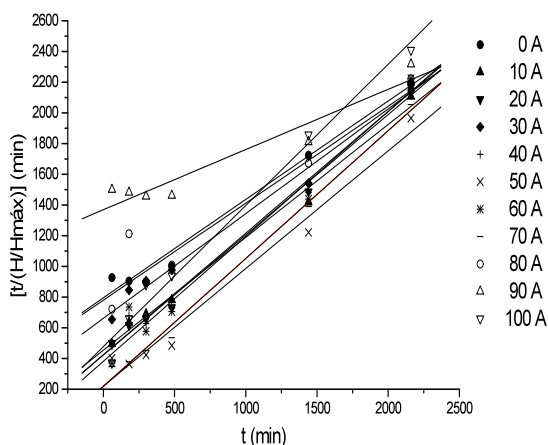


Figura 1.5. {Tiempo/[H/H_{máx}]} en función del tiempo de hinchamiento de hidrogeles sin tratamiento térmico.

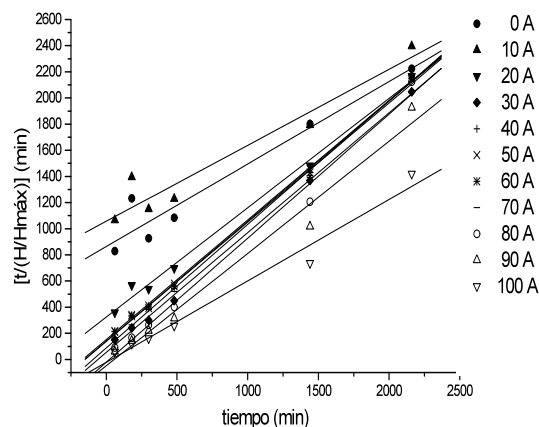


Figura 1.6 {Tiempo/[H/H_{máx}]} en función del tiempo de hinchamiento de hidrogeles con tratamiento térmico.

Tabla 1 Hinchamiento máximo, valor de la constante k, factor de linealidad.

	Sin tratamiento			Con tratamiento		
	$k \times 10^5$	R	$H_{m\acute{a}x}$	$k \times 10^5$	R	$H_{m\acute{a}x}$
0 A	1.46	0.992	108392	1.82	0.968	86784
10 A	2.35	0.996	57711	2.07	0.964	83105
20 A	2.17	0.996	58903	2.39	0.997	49977
30 A	2.17	0.994	67624	3.09	0.999	35362
40 A	2.67	0.993	47198	3.92	0.999	27943
50 A	2.26	0.989	57659	3.94	0.999	27726
60 A	3.35	0.985	36642	4.34	0.999	25084
70 A	1.93	0.997	62108	6.66	0.999	15883
80 A	3.19	0.959	48945	12.46	0.995	8455
90 A	8.57	0.958	29743	29.72	0.990	3917
100A	72.17	0.992	1506	220.74	0.989	727

Conclusiones

Se logró sintetizar hidrogeles con dos variantes; con tratamiento y sin tratamiento. Los hidrogeles presentaron homogeneidad en la mayoría de las composiciones en ambos tratamientos, en cuanto color, superficie y tiempos de reacción; sin embargo al tacto son un poco más rígidos los hidrogeles con tratamiento térmico. La cantidad de agua absorbida disminuyó con el tratamiento térmico. En ambos casos conforme el porcentaje de acrilamida aumenta disminuye la capacidad de hinchamiento en los hidrogeles. Los hidrogeles con tratamiento térmico fueron los que conservaron mejor sus propiedades físicas, para cada una de las composiciones, teniendo un $H_{m\acute{a}x}$ de 86784 en 0 A.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Industrias Reyes por los insumos proporcionados para esta investigación.

Referencias

1. Pinzón, N.; Espinosa, A.; Perilla, J.; Hernández, E. y Katime, I. 2002. *Rev. Iberoamericana de polímeros*. 3 (2): 38.
2. Barbucci, R.; Magnani, A. and Consumi, M. 2000. *Macromolecules*. 33: 7475.
3. Escobar, J. L.; García, D. M.; Valerino, A.; Zaldivar1, D.; Hernández E. y Katime, I. 2003. *Rev. Iberoamericana de polímeros*. 4(4):1.
4. Washington RP, Steinbock O. 2001. *J. Am. Chem. Soc.* 123, 7933-7934.
5. Orozco, E.; Prado, M.; Jiménez, R. M.; López, L. C.; Reyes, I.; García, S. y Bautista, F. (2005) Memorias del Internacional Community for Composites Engineering. Tenerife, España.
6. Pizano N.,R; Gradilla O., J. L.; García E., S.; Reyes G., I.; López U., L.; Orozco G., E. y Bautista R., F. 2005. Memorias del XXVI Encuentro Nacional de la AMIDIQ.
7. Kinney, A. B. and Sranton A. B. (1994). Superabsorbent Polymers, ACS Symposium series 573.

8. Casillas T., J. E. 2000. Tesis de licenciatura de Ingeniería Química. Universidad de Guadalajara.
9. García, S.; López, L.; Zepeda, C.; Jiménez, R.; Prado, M.; Reyes, I.; Orozco, E. y Bautista, F. 2004. Memorias del XXV Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química.
10. Jiménez, R.; López, L.; Reyes, I.; Prado, M.; García, S.; Orozco, E. y Bautista, F. 2003. Memorias del XII International Materials Research Congreso.
11. Quiroz A., E. A.; Camacho C., C.; Reyes G., I.; Jasso G., C. F.; García E., S. y Bautista R., F. 2006. Memorias del XXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ.
12. Quiroz, E. A.; Camacho, C.; Reyes, I.; Jasso, F.; García, S.; y Bautista, F. (2006). World Polymer Congress 41st International Symposium on Macromolecules. Rio de Janeiro, Brazil.

INFLUENCIA DE LA HISTORIA TÉRMICA SOBRE LA CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO DE UN HIDROGEL ACRILICO

F. J. Monroy-Vázquez^a; Y. N. Villalobos-Jiménez^a; V. A. Lara-Valencia^a; I. Reyes-González^b;
M. A. Cerpa-Gallegos^a y S. García-Enriquez^{a,c}

^a Centro de Enseñanza Técnica Industrial, Guadalajara, Jalisco, México.

Nueva Escocia 1885, C.P. 44620, Fraccionamiento Providencia, Guadalajara, Jalisco, México.

vlara@gdl.ceti.mx, cerpag@ceti.mx, sgarcia@gdl.ceti.mx

Departamentos de ^bIngeniería Química, ^cQuímica, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco, México.
indurey@hotmail.com

RESUMEN

Se reporta la síntesis y la caracterización de hidrogeles con base en acrilamida y ácido acrílico mediante fotopolimerización con luz UV, los cuales presentan micro (10^{-6} m), meso (10^{-4} m) y macroestructura (10^{-2} m) simultáneamente. En este trabajo presentamos el efecto en la capacidad de hinchamiento y morfología de los hidrogeles acrílicos, aplicando un tratamiento térmico a las soluciones previo su polimerización. Se obtuvieron con 3.68 g de acrilamida, 3.82 g de ácido acrílico, 5.0 g de agua, 0.03 ml de fotoiniciador Darocur 4265 y 4% en peso de agente reticulante. Se sometieron las soluciones a distintos tiempos de tratamiento de acuerdo al itinerario planeado. Se observó que el tratamiento térmico causa efecto en las soluciones, ya que el hinchamiento se ve incrementado ampliamente al incrementar el tiempo de tratamiento.

INTRODUCCION

Los hidrogeles son materiales poliméricos, compuestos por redes poliméricas tridimensionales, los cuales son compatibles con el agua. Las propiedades que hacen a estos materiales útiles dentro de los diversos campos de la industria son, su capacidad para absorber y retener líquidos, su cinética de hinchamiento, su permeabilidad, características mecánicas, ópticas y la más importante el grado de entrecruzamiento del hidrogel¹, ya que las demás características están relacionadas e influenciadas directamente por esta propiedad. La capacidad de hinchamiento se debe fundamentalmente a la presencia de algunos grupos funcionales, tales como: OH , COOH , CONH_2 , CONH . La capacidad de absorción de agua ocurre hasta alcanzar un equilibrio fisicoquímico, como respuesta a diferentes tipos de estímulos como pueden ser; la luz, fuerza iónica, temperatura, potencial de Hidrógeno, campo eléctrico o concentración de disolvente²⁻³.

Las aplicaciones más comunes dadas a estos materiales son en agricultura⁴, como dosificadores de agua de riego; en la óptica, como lentes de contacto⁵; en la industria farmacéutica, en el control en la liberación de fármacos⁶, ligantes de productos farmacéuticos⁷⁻¹⁰; como adorno de plantas de ornato; como materiales absorbentes (pañales) y en otras industrias. Se han reportado trabajos relacionados con la síntesis de hidrogeles de acrilamida y ácido acrílico sintetizados por fotopolimerización, bajo control térmico, se encontró que pueden presentar micro, meso y macro estructura simultáneamente¹¹⁻¹⁷. En este trabajo se pretende sintetizar hidrogeles sometidos a un

tratamiento térmico y evaluar el efecto que este produce en la capacidad de hidratación y morfología del hidrogel.

MATERIALES Y METODOS

En la síntesis se utilizaron 3.68 g de acrilamida (Aldrich) los cuales fueron disueltos en 5.0 gr de agua bidestilada, después se agregaron y 3.82 g de ácido acrílico (Aldrich) lentamente, se ajusto el pH de la solución a 7 mediante la adición de una solución de KOH (potasa) al 47% en peso. Después se agrego 0.3 g (4%) de diacrilato de glicerol (Mexicana Industrial) como agente reticulante, equivalente al 4% en masa respecto al sistema orgánico. Como fotoiniciador se agrego 0.03 ml de fotoiniciador Darocur 4265 (Ciba), el cual se preparo en una solución de metanol en una relación de 1ml/10ml de metanol (Aldrich). La solución de monómeros se deposito en un frasco, para inmediatamente aplicarle el tratamiento térmico, bajando rápidamente la temperatura de la solución, después se almaceno el frasco con la solución en un refrigerador, en donde se dejo en espera de su polimerización conforme al itinerario planeado, los tiempos de duración de las soluciones en el refrigerador fueron de 0, 2, 4, 24, 48, 72 y 168 horas. Después se polimerizaron las soluciones de comonómeros en un sistema controlado de temperatura mediante un baño térmico, utilizando una tina térmica y como medio controlante una solución de anticongelante, las soluciones se colocaron en un reactor, se utilizo una lámpara de luz UV modelo VCL 7000-1, de 118 voltios y 15 W, la temperatura de síntesis fue de 0°C, y la reacción se llevo acabo durante un período de aproximadamente 30 minutos. De los hidrogeles obtenidos se dimensionaron muestras de 5 x 5 x 5 mm³, las cuales serán secadas a 60° C. Para visualizar la morfología y tener elementos de juicio acerca de la presencia de microestructura será caracterizada por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), la cual presenta una magnitud de 10⁻⁶ m. Para ver la mesoestructura se usará un microscopio óptico con capacidad de 20 aumentos (magnitud de 10⁻⁴ m) y la macroestructura se observará durante la cinética de hinchamiento (magnitud de 10⁻²). En la figura 1 se pueden observar estas tres estructuras, las cuales coexisten simultáneamente.

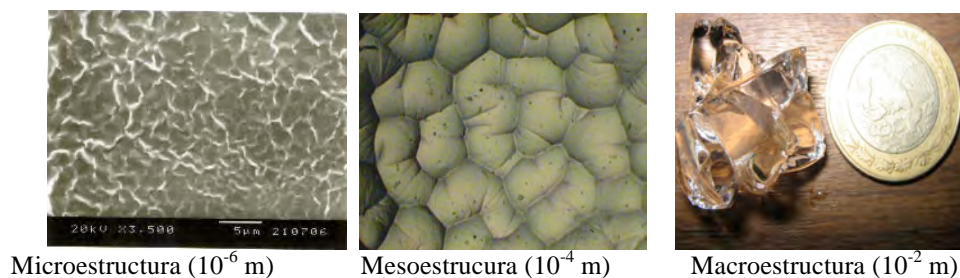


Figura 1. Fotografías de los tres tipos de caracterización estudiadas.

RESULTADOS Y DISCUSION

Se obtuvieron hidrogeles acrílicos con características de materiales elásticos y traslucidos, los cuales conservan sus propiedades físicas al tacto durante la cinética de hinchamiento, aunque son un poco blandos.

En la figura 2 se muestran las cinéticas de hinchamiento de muestras vírgenes de hidrogeles los cuales fueron sometidos a un tratamiento térmico previo a la polimerización. Todas ellas siguen una cinética de segundo orden. Alcanzan el equilibrio a las 48 horas de iniciada la cinética de hinchamiento. En la tabla 1 se muestran los hinchamientos máximos obtenidos durante la cinética de hinchamiento, se lograron hinchamiento elevados entre 44,000 y 57,000 veces dependiendo del tiempo de tratamiento dentro del refrigerador, siendo las muestras de 2, 4, 24 y 48 horas donde el Hinchamiento fue mayor, ya que la muestras de 72 y 168 horas presentaron una disminución en su hinchamiento, esto lo podemos observar en la figura 2 y 3 donde se aprecia el comportamiento de la cinéticas de hinchamiento para todos los tiempos estudiados.

Tabla 1. Hinchamientos máximos versus tiempo de tratamiento.

Tiempo de tratamiento (h)	Hinchamiento máximo (%)
0	47952
2	49469
4	51311
24	56567
48	48760
72	44604
168	43644

En la figura 3 se muestra el hinchamiento máximo como función del tiempo de tratamiento se observa un máximo alrededor de 25 horas. Por otra parte las propiedades mecánicas mejoran con el incremento en el tiempo de tratamiento. De ahí que existe un tiempo de tratamiento óptimo en el cual se obtiene el máximo hinchamiento y las mejores propiedades mecánicas.

Se observó que todas las muestras presentan micro, meso y macro estructuras simultáneamente, haciéndose mayor la presencia de estas conforme avanza el tiempo de tratamiento, en la figura 4 se muestran como ejemplo imágenes de la microestructura, en donde se observa el incremento en la estructuración del hidrogel conforme avanza el tiempo de tratamiento.

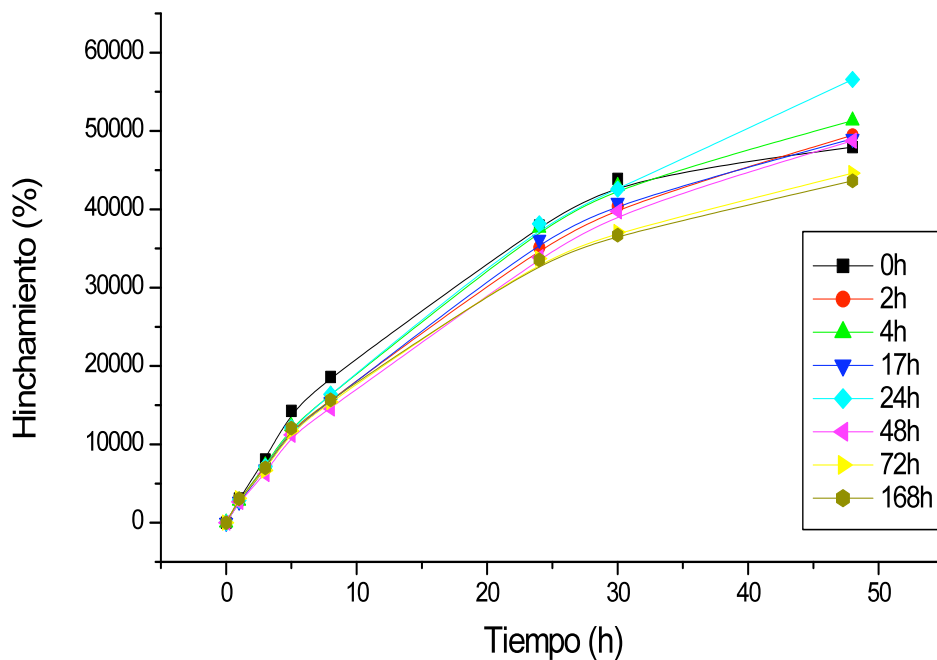


Figura 2. Cinética de Hinchamiento en función del tiempo. Para todas las composiciones ensayadas.

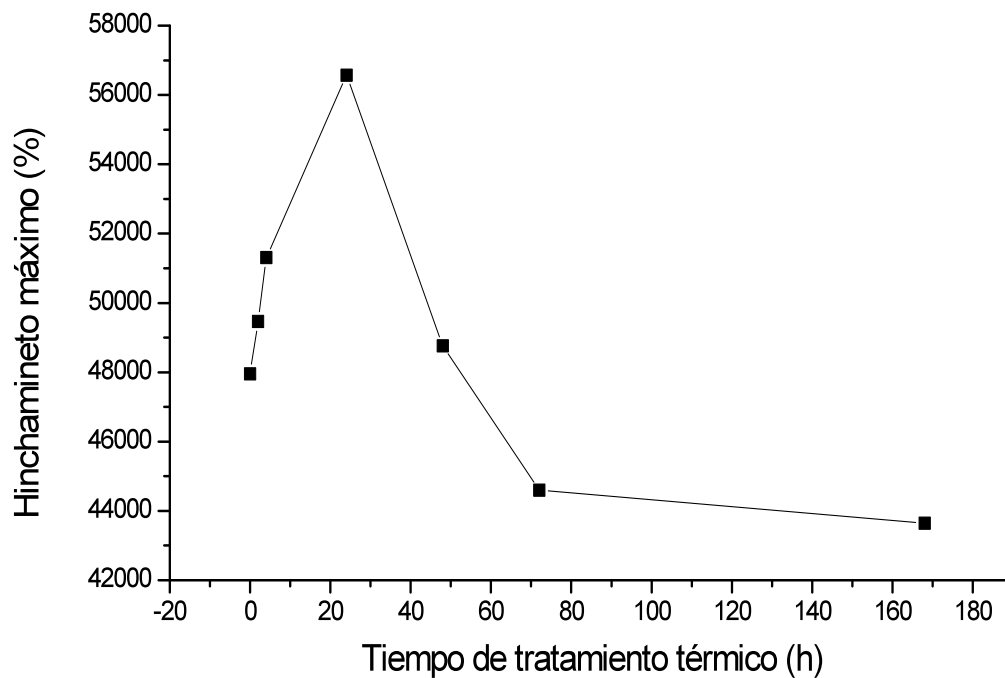


Figura 3. Hinchamiento máximo en función del tiempo de tratamiento térmico.

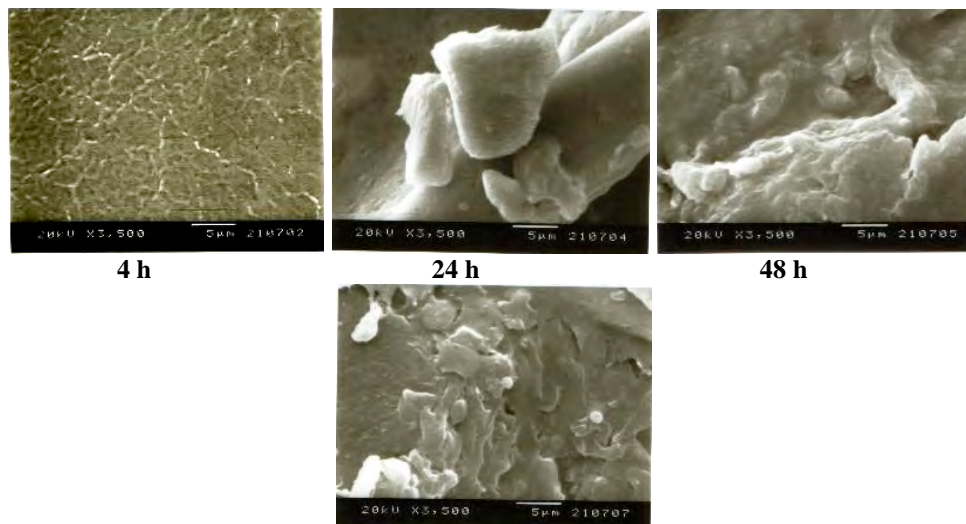


Figura 4 micrografías del hidrogel a 4, 24, 48 y 168 horas de tratamiento térmico.

CONCLUSIONES

La temperatura de síntesis en la reacción de polimerización del hidrogel, así como también el tratamiento térmico aplicado a las soluciones previo a su polimerización, afecto las propiedades del hidrogel, ya que se obtuvieron hinchamientos máximos elevados en todos los tiempos ensayados, siendo en las muestras de 4, 24, y 48 horas donde se logró la mayor absorción de agua, se obtuvieron materiales que presentan una buena estructuración.

REFERENCIAS

1. Escobar1, J.L.; García1, D. M.; Valerino, A.; Zaldivar, D.; Hernáez E. y Katime, I. 2003. *Rev. Iberoamericana de polímeros*. 4(4): 1.
2. Pinzón, N.; Espinosa2, A.; Perilla2, J.; Hernáez, E. y Katime, I. *Rev. Iberoamericana de polímeros*. 2002, 3 (2): 38.
3. Barbucci, R.; Magnani, A. and Consumi, M. 2000. *Macromolecules*. 33: 7475.
4. Rojas, B.; Aguilera, R.; Prín, J. L.; Cequea, H.; Cumana, J.; Rosales, E. y Ramírez, M. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 2004, 5 (1): 17.
5. Peppas, N. A.; Bures, P.; Leobandung, W. and Ichikawa, I. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2000, 50: 27.
6. Bahar, I. and Erman, B. *Macromolecules*. 1986, 20: 1696.

7. T. Bussemer, T.; Peppas, N. A. and Bodmeier, R. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2003, 56:261.
8. Colombo, P.; Bettíní, R.; SantI, P.; De Asentís, A. and Peppas, N. A. *Journal Controlled release*. 1996, 39: 231.
9. Peppas. N. A. and Wright, S. L. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 1998, 46: 15.
10. Peppas, N. A. and Brannon, L. *Journal of Food Engineering*. 1994, 22: 189.
11. García, S.; López, L.; Zepeda, C.; Jiménez, R.; Prado, M.; Reyes, I.; Orozco, E. y Bautista, F. 2004. Memorias del XXV Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química.
12. López, L.; García, S.; Jiménez, R.; Prado, M.; Reyes, I.; Orozco, E. y Bautista, F. 2004. Memorias del SLAP. O-3-2.
13. García, S.; López, L.; Zepeda, C.; Jiménez, R.; Prado, M.; Reyes, I.; Orozco, E. y Bautista, F. 2004. Memorias del SLAP. O-5-8.
14. Pizano N.,R; Gradilla O., J. L.; García E., S.; Reyes G., I.; López U., L.; Orozco G., E. y Bautista R., F. 2005. Memorias del XXVI Encuentro Nacional de la AMIDIQ.
15. López Ureta, I. Reyes González, R. Jiménez Amezcua, M. Prado Alonso, S. García Enriquez, E. Orozco Guareño, F. Bautista Rico. 2005. Memorias del XXVI Encuentro Nacional de la AMIDIQ.
16. García E., S.; Mendoza B., C. G.; Reyes G., I.; Jasso G., C. F. y Bautista R., F. 2005. Memorias del XVIII Congreso Nacional de Polímeros de la SPM.
17. Quiroz A., E. A.; Camacho C., C.; Reyes G., I.; Jasso G., C. F.; García E., S. y Bautista R., F. 2006. Memorias del XXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ.

MATERIALES COMPUESTOS A PARTIR DE PLUMA DE POLLO Y POLIOLEFINAS RECICLADAS.

E. Jiménez-Cervantes-Amieva¹, C. Velasco-Santos^{2,3}, A. L. Martínez-Hernández^{2,3}, A. B. Cepeda-Morales¹ y J. L. Rivera-Armenta¹

¹*División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, J. Rosas y J. Urueta s/n Col. Los Mangos. Cd. Madero, Tamaulipas, C. P. 89440, México – edgar_jca@hotmail.com, acepeda71@hotmail.com, jlriveraarmenta@yahoo.com;* ²*Instituto Tecnológico de Querétaro – cylaura@yahoo.com;* ³*Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México.*

En los últimos años ha existido un gran interés en el uso de compositos poliméricos reforzados con algún material natural elegido de una enorme diversidad de sistemas. Algunos investigadores han estudiado compositos utilizando fibra de pluma de pollo, sin embargo, sólo existe un antecedente acerca de compositos usando raquis de ave de corral. Por lo tanto, es de interés significativo explorar aplicaciones potenciales para esta fracción de la pluma. El raquis posee una excelente compatibilidad con el Polipropileno (PP) en comparación con las fibras vegetales. Un composito funcional de raquis molido, potencialmente puede llevar a una reducción significativa de la contaminación ambiental a través del reemplazo de materiales no renovables como reforzadores, además de darle un valor agregado a este material de desecho, tan sólo en E.U.A. la industria de procesamiento de aves de corral dispone anualmente de 3-4 mil millones de libras de plumas secas. En el presente proyecto se investigaron las propiedades mecánicas y térmicas de los compositos de raquis molido de pollo y PP reciclado, elaborados mediante el proceso de extrusión. Se estudió el efecto de la relación de materiales en los compositos en 3 niveles, a partir de las siguientes caracterizaciones: Análisis Dinámico Mecánico (DMA), para conocer las propiedades viscoelásticas; Análisis Termogravimétrico (TGA), para determinar la estabilidad térmica y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para observar la morfología.

Introducción

La industria de procesamiento de aves de corral dispone anualmente de 3-4 mil millones de libras de plumas secas tan sólo en E.U.A., algunas de las cuales se convierten en aditivo alimenticio de bajo valor nutricional con un beneficio marginal. La pluma cuenta con 3 partes básicas, el raquis o cañón, la fibra pennaceous (barbas), y la fibra plumaceous (bárbulas). En términos de peso la mitad de la pluma es raquis, el cual está constituido en su mayoría por proteína de queratina, la cual posee una temperatura de desnaturalización alrededor de los 230 °C [3].

En los últimos años ha existido un gran interés en el uso de compositos poliméricos reforzados con algún material natural elegido de una enorme diversidad de sistemas. Algunos investigadores han estudiado compositos utilizando fibra de pluma de pollo. Sin embargo, solo existe una referencia acerca de compositos usando raquis de ave de corral. Por lo tanto es de interés significativo explorar aplicaciones potenciales para esta fracción de la pluma [5, 6, 9, 10].

El raquis de la pluma de pollo posee carácter hidrofóbico ya que, aunque la queratina cuenta con grupos hidrofóbicos e hidrofílicos, y además posee enlaces no polares (H-C, N-O) y polares (O-H, O-C, N-C, N-H), su pobre compatibilidad con el agua se debe

a los enlaces de entrecruzamiento de disulfuro a partir de la cistina, Fig. 1. Las fibras orgánicas ofrecen la posibilidad de producir enlaces covalentes entre la matriz polimérica y la fibra, ya sea de manera directa o a través de un tipo de puente químico similar [1, 6].

En el presente proyecto de investigación se elaboraron composites mediante el uso de un extrusor a partir de PP de desecho reforzado con el raquis de la pluma de pollo.

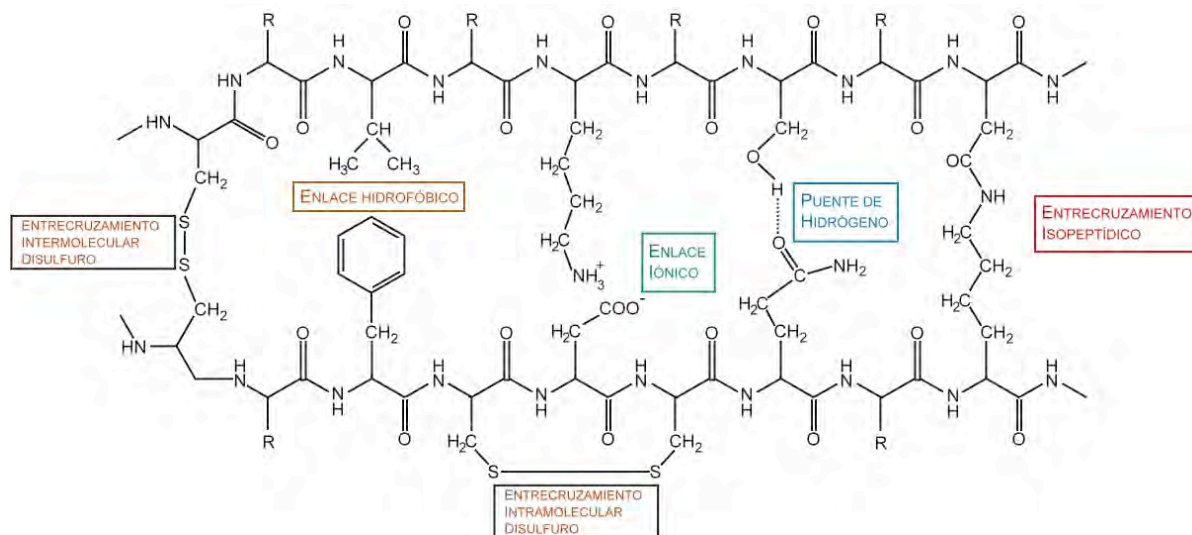


Fig. 1. Tipos de enlaces covalentes y no covalentes en la queratina [4].

Sección Experimental

Materiales

Pollos Villafranca suministró las plumas de pollo a partir de las cuales se extrajo el raquis. El PP de reciclaje fue proporcionado por el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM en Querétaro.

Elaboración de los composites [8]

El raquis fue cortado para que la relación L/D no fuese una variable que afectara al composite; el PP y raquis cortado fueron procesados en un extrusor marca Beutelspacher de 1.5 HP, con un perfil de temperatura de 185, 200 y 220 °C, variando la composición de raquis en 5, 10 y 15% peso, usando una velocidad de husillo de 20 rpm.

Caracterización [8]

El Análisis Termogravimétrico (TGA) fue realizado en un SDT 2960 de TA Instruments en atmósfera de N₂ con un flujo de 20 ml/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 600 °C, para una muestra de 10 ± 2 mg.

El Análisis Dinámico Mecánico (DMA) fue llevada a cabo en una mordaza Dual cantilever, con una frecuencia de 1 Hz, una amplitud de 20 micras y una rampa de 3°C/min de ambiente a 180 °C. Modelo del equipo 2980 TA Instruments, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 180 °C.

Resultados y Discusión

Compatibilidad

La Fig. 2 muestra que el raquis presentó una excelente compatibilidad y distribución con el PP; las muestras fueron tomando un color más oscuro conforme aumentó la concentración de raquis en los mismos.

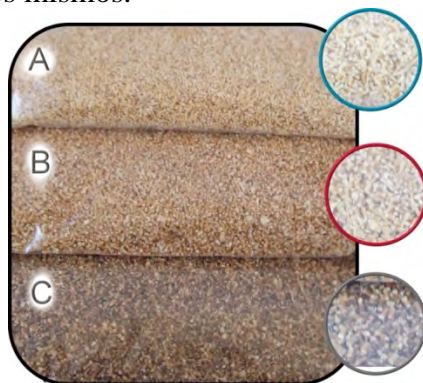


Fig. 2. Compositos de raquis-PP procesados por extrusión a distintos % en peso de raquis: (A) 5%, (B) 10%, (C) 15%.

La Fig. 3 muestra el Análisis Termogravimétrico, en el mismo se aprecia que la estabilidad térmica de los compositos alcanza un valor máximo con una composición de 10% en peso de raquis, y un valor mínimo con un 5%, mientras el compuesto con 15% en peso se sitúa con un valor intermedio. La Tabla 1 muestra las temperaturas a partir de las cuáles se inicia la descomposición térmica (T_{DI}) de los compositos.

En la Fig. 4 se muestra el termograma de DMA en el cual se observa un considerable aumento del módulo de almacenamiento en comparación del PP contra los compositos de raquis-PP de 5 y 15% en peso.

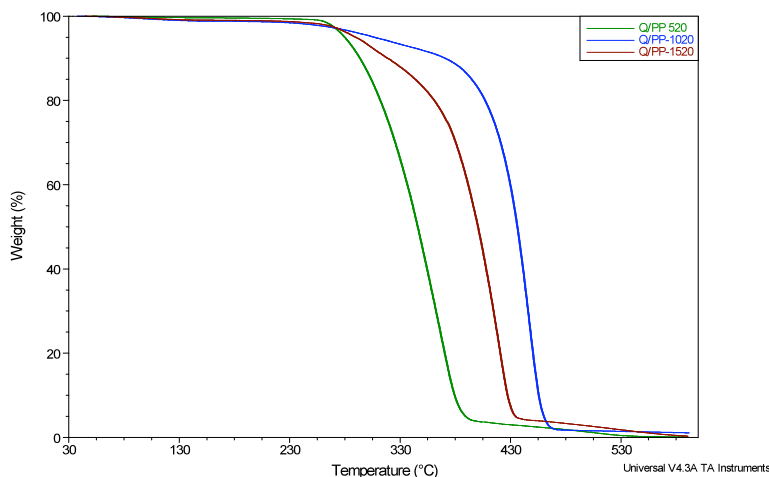


Fig. 3. Curva de TG. Compositos de raquis-PP con distintos % en peso (Clave: Q=raquis; 520=5% a 20 rpm; 1020=10% a 20 rpm; 1520=15% a 20 rpm).

Tabla 1. Temperaturas a las cuáles inicia la descomposición térmica de los compositos

% PESO RAQUIS	5	10	15
---------------	---	----	----

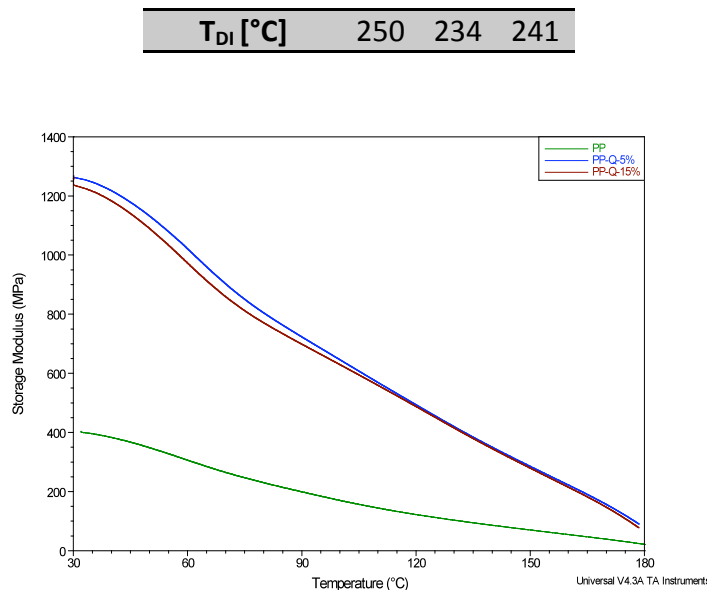


Fig. 4. Termograma de DMA para PP y compuestos raquis-PP con 5 y 15 %. (Clave: Q=raquis).

Conclusiones

A partir de los análisis térmicos se observa que se alcanza un máximo de estabilidad con una composición de 10% en peso de raquis, es posible que esto se deba a una saturación en el composito por lo que una mayor cantidad de raquis no resulta en un aumento de la estabilidad.

El termograma de DMA muestra que existió un considerable aumento en el módulo elástico, desde un valor de 400 MPa en el PP, hasta un máximo de 1250 MPa en el composito con 5% en peso de raquis, a una Temperatura de 30 °C. Por tal motivo, el raquis desempeña un excelente papel como reforzador en los compositos aún en pequeñas cantidades, sin haber una gran variación entre el uso de 5 y 15% en peso.

Agradecimientos

Se agradece a los alumnos de Becas de Integración J. M. Lucas Rodríguez y A. del Ángel Alejandro, por su apoyo en el procesamiento de los compositos.

Referencias

1. J. R. Barone; W. F. Schmidt *Composites Science and Technology* 2005, 65, 173-181.
2. A.-M. M. Baker; J. Mead; S. T. Peters en *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites*, C. A. Harper, Ed. McGraw-Hill, New York, 2004; 52-55 y 229-230.
3. S. Huda; Y. Yang *Composites Science and Technology* 2007, 68, 790-798.
4. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, 2009, 373-377, 752-755.
5. A. L. Martínez-Hernández; C. Velasco-Santos; M. de Icaza; V. M. Castaño *Polymer* 2005, 46, 8233-8238.

6. **A. L. Martínez-Hernández; C. Velasco-Santos; M. de Icaza; V. M. Castaño** *International Journal Environment and Pollution* 2005, 23, 162-178.
7. **R. J. Crowford; P. A. Mirau; W. Lynn; J. A. Bovey; F. A. Bovey** en *Encyclopedia of Physical Science and Technology, Polymers*, R. A. Meyers, Ed. Academic Press, 2001; Vol. 14, 457, 861.
8. **A. Seider**, *Characterization and Analysis of Polymers*, John Wiley & Sons, 2008; 39-40, 42, 601.
9. **J. E. Winandy; J. H. Muehl; J. A. Micales; A. Raina; W. Schmidt** en *Proceedings Paper P.20 EcoComp*, Londres, 2003, CD.
10. **R. J. Young; S. J. Eichhorn** *Polymer*, 2006, 48, 2-18.

EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE UN MONÓMERO EN LA COPOLIMERIZACIÓN INJERTO DE PLUMAS DE POLLO Y HEMA

C.G. Flores-Hernandez¹, A. L. Martínez-Hernández^{2,3}, C. Velazco-Santos^{2,3}, H. E. de Alva-Salazar¹ y J.L. Rivera-Armenta¹

¹ División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (ITCM), J. Rosas y J. Ureta s/n Col. Los Mangos. Cd. Madero, Tamaulipas, C. P. 89440, México – *cynthiagraciela@hotmail.com, jlriveraarmenta@yahoo.com, hde_alva@hotmail.com,* ² Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Santiago de Querétaro, Querétaro.,³ Instituto Tecnológico de Querétaro - *cylaura@hotmail.com,*

Resumen.

El uso de materiales naturales en los últimos años ha generado un gran interés en la sociedad debido a las características que estos poseen. La queratina es una proteína natural, de larga vida, que posee alta fuerza y baja densidad, se encuentra en diversos apéndices de mamíferos y aves, tales como las uñas, cabello, cuernos o plumas. Un material que se considera un desecho de la industria avícola son las plumas de pollo, las cuales se consideran ricas en queratina y que poseen importantes características como biopolímero. Una forma de modificar. Las propiedades de las plumas de pollo es a través de reacciones de injerto utilizando monómeros sintéticos. En el presente trabajo se utilizaron barbas y bárbulas de pluma de pollo las cuales fueron injertadas con un monómero sintético con la finalidad de modificar sus propiedades y tratar de encontrarle una aplicación potencial a este tipo de materiales. La copolimerización por injerto de las plumas de pollo con Hidroxietilmetacrilato (HEMA), se llevó a cabo mediante un sistema iniciador redox con permanganato de potasio (KMnO₄), ácido sulfúrico (H₂SO₄) y ácido málico. Se modificaron la concentración de HEMA y los tiempos de reacción en 3 niveles. Posteriormente, las muestras de fibra injertada y original se caracterizaron por espectroscopia IR, para observar la modificación química de la estructura de la queratina y la posible reacción que participan en el injerto; su comportamiento térmico se estudio por medio de Análisis Termogravimétrico (TGA) y su morfología mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Introducción

Las plumas de pollo constituyen el material más abundante de queratina en la naturaleza. La queratina se distingue de otras proteínas fibrosas debido a la alta estabilidad de su estructura. Estudios estructurales de las fibras de pelo, incluida la lana, revela subcomponentes altamente organizados [2].

La queratina es una sustancia proteica, muy rica en azufre, que constituye el componente principal de las capas más externas de la epidermis de los vertebrados y de otros órganos derivados del ectodermo, como pelos, uñas, plumas, cuernos o pezuñas. La queratina es la responsable de la dureza y resistencia de los cuernos y uñas [1]. A estas ventajas, se agrega su bajo costo y densidad, buenas propiedades de aislamiento térmico, que es autosustentable y una fuente renovable.

De acuerdo a Martínez y col. en el 2005, la queratina, es una proteína fibrosa con un peso molecular que van desde 59000 a 65000, y que consta de cadenas polipeptídicas formadas por la condensación de los diferentes aminoácidos.

La pluma de ave de corral es un material que no posee hasta el momento ninguna aplicación relevante, por lo que es considerada un residuo mundial. Por lo que, es una gran fuente de materia prima para realizar investigaciones aprovechando las excelentes características de la materia. Como características importantes obtenidas de las fibras de plumas de pollo se encuentran: dureza superficial, flexibilidad, hidrofobicidad.

Como antecedentes de este trabajo se tienen los estudios realizados en el 2003 por Martínez-Hernández y col., en el que realizan un injerto en queratina con un monómero sintético con el cual llevaron a cabo la tarea de estudiar si era posible injertar en su cadena polipeptídica, un monómero sintético, en este caso el Polimetilmetacrilato (PMMA), mediante un reacción de oxido-reducción.

En el presente trabajo se realizará el injerto de HEMA en plumas de pollo, modificando condiciones de reacción como: concentración de monómero y tiempo de reacción, evaluando el efecto de éstas sobre el porcentaje de injerto. Las plumas injertadas se caracterizaron mediante espectroscopía de infrarrojo (IR), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Sección Experimental

Materiales

La biofibra de queratina obtenida de las plumas de pollo fue donada por la empresa de pollos Villafranca en la ciudad de Madero, Tam., donde se lavó con agua y etanol para desinfectar la pluma, después se secó a temperatura ambiente y por último se separaron las barbas y bárbulas.

HEMA, monómero sintético fue marca por Sigma-Aldrich con un grado de pureza del 99%. El ácido sulfúrico, ácido málico, permanganato de Potasio (KMnO₄) fueron marca Sigma-Aldrich.

Procedimiento de injerto

La copolimerización por injerto de hidroxietilmetacrilato (HEMA) y fibras de plumas de pollo se prepararon de la siguiente manera: fibras secas (0.5g) se sometieron a hinchamiento con agua a 50°C durante 15 minutos. La modificación química de la proteína fibrosa, se logró utilizando un sistema de iniciación redox en permanganato de potasio (KMnO₄), ácido sulfúrico (H₂SO₄) y ácido málico, la temperatura de reacción fue de 65 °C y el tiempo de reacción de 4 horas. Posteriormente las fibras fueron retiradas y lavadas con metanol y agua para eliminar el HEMA que no reaccionó. Por último, las muestras de fibra injertada y original se caracterizaron para su estudio.

Caracterizaciones

La espectroscopia infrarroja se analizó por medio del Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum One, el método a utilizar es con ayuda de un accesorio de Reflectancia Total atenuada (ATR) con punta de diamante a 12 barridos y una resolución de 4 cm⁻¹, con la finalidad de poder observar los grupos funcionales presentes en cada muestra.

Las fibras fueron analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), en un DSC Q 1000 de TA Instruments, con un flujo de N₂ de 25 ml/min y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, desde -135 a 250 °C, para una muestra de 10 ± 2 mg. La degradación de las fibras de queratina fueron observadas por Análisis Termogravimétrico usando un SDT 2960 de TA Instruments en atmósfera de N₂ con un flujo de 20 ml/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 600 °C, para una muestra de 10 ± 2 mg.

Resultados y Discusión

El hidroxietilmetacrilato, se injerto en las fibras de queratina de plumas de pollo, iniciado por el sistema redox en ácido málico/KMnO₄, lo cual implica la generación de macro radicales de queratina, formados por el ataque de las principales especies radicales, en el esqueleto de la fibra. La queratina posee una serie de grupos funcionales colgantes como: NH₂, -COOH, -SH y -OH, que pueden constituir los sitios activos donde el monómero del HEMA puede ser injertado.

El porcentaje de injerto que se obtuvo manejando las variables de tiempo y concentración de monómero, se logró un máximo de 40% de injerto del monómero sintético dentro de la estructura química de la biofibra obtenida de las barbas y bárbulas de la pluma de pollo.

Las condiciones óptimas de injerto, se obtuvieron de acuerdo a la Tabla 1 y el tiempo de reacción fue de 4 h.

Tabla 1. Condiciones del sistema de reacción de injerto en las fibras de plumas de pollo

Material	Concentración en mol/L
Hidroxietilmetacrilato (HEMA)	1 *10 ⁻² M
KMnO ₄	3*10 ⁻³ M
Ácido málico	50 *10 ⁻³ M
H ₂ SO ₄	150 *10 ⁻³ M

Los Espectros de FTIR de la biofibra sin tratar y tratada con PHEMA se muestran en la figura 1. En la cual puede observarse cambios interesantes entre las muestras analizadas. Por ejemplo la modificación más importante es la que se muestra en la banda en 1750 cm⁻¹ en la curva c, que es consecuencia de que el monómero sintético ha sido injertado.

Los resultados obtenidos del Análisis Termogravimétrico (TGA) para la fibra se muestran en la figura 2. La primera pérdida de masa (3-5%) entre los 25 y 55 °C es debido a la pérdida de agua. El segundo proceso ocurre entre los 240 y 450 °C con un decremento en la masa entre el 10-78% el cual se asocia con la ruptura general de las cadenas disulfuro y las cadenas. El resultado obtenido del análisis termogravimétrico realizado a la fibra con mayor porcentaje de injerto, mostro el mismo comportamiento, el cual puede asociarse a la buena compatibilidad que existe entre la fibra y el polímero y a que el enlace α-hélice no es afectada durante el tratamiento.

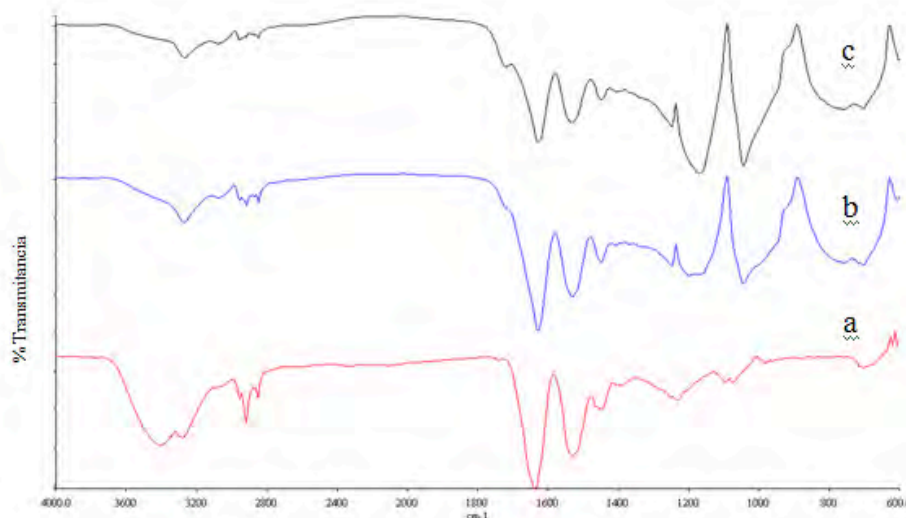


Figura 1. Espectros IR: (a) biofibra sin tratar, (b) fibras de plumas injertadas con 0.05 M de PHEMA y (c) fibras de plumas injertadas con 0.01 M de PHEMA.

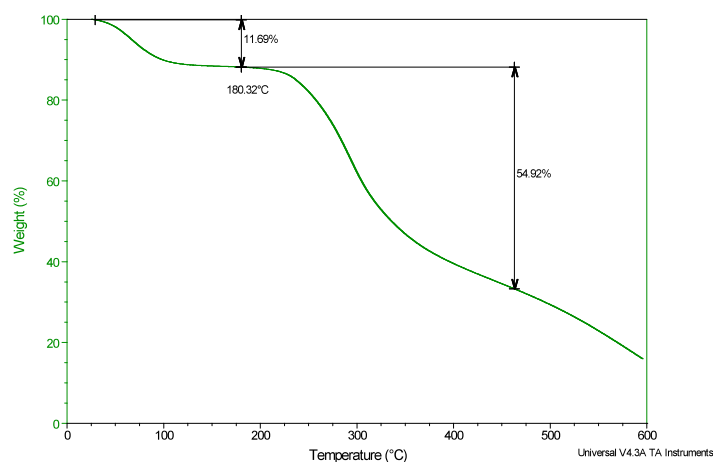


Figura 2. Curva de TGA de biofibra sin tratar

Conclusiones

La copolimerización injerto del PHEMA en la biofibra de pluma por el sistema redox con ácido málico/ KMnO_4 puede ser producida satisfactoriamente. El rendimiento de injerto depende de las condiciones de reacción. Debido a las características que presenta la fibra de pluma, puede seguir siendo tema importante de investigación. Lo que podría lograrse, a través de injertos con diferentes polímeros, debido a que las fibras de queratina ofrecen la mejora de propiedades mecánicas en materiales compuestos, oportunidad que puede ser aprovechada en el desarrollo de nuevos materiales y que podría ser útil para polímeros biodegradables.

Agradecimientos

Se agradece a la empresa de Pollos Villafranca por las plumas de pollo facilitadas, al joven J.M. Lucas por su apoyo técnico en la espectroscopia infrarroja.

Referencias

1. Kreplak L, Doucet J, Dumas P, Briki F. *Biophys J*. Vol. 87, 2004
2. Martínez-Hernández A.L., Velasco-Santos C., De Icaza M., Castaño V.M., *e-polymer*, 2003, No. 016.
3. Martínez-Hernández, A.L., Velasco-Santos, C., De Icaza, M., y Castaño, V.M., *Int. J. Environment and Pollution*, Vol. 23, No. 2, 2005
4. Narendra R. and Yiqi Y., *Polym Environ*, 2007, No. 15 pp. 81-87,
5. Ratner, B. D. *Biomaterials Science*, An Introduction to Materials in Medicine. 2004.

MESOPARTÍCULAS DE POLIPIRROL SINTETIZADO Y DOPADO CON YODO POR PLASMAS DE BAJO VACÍO.

G. J. Cruz¹, L. M. Gómez^{1,2}, G. López^{1,2}, J. Morales³, R. Olayo³

¹Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carr. México-Toluca, km 36.5, Ocoyoacac, Mex., CP 52750 - guillermo.cruz@inin.gob.mx; ²Instituto Tecnológico de Toluca – edrahelios@hotmail.com; ³Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa – jmor@xanum.uam.mx, oagr@xanum.uam.mx.

Introducción

Diferentes estructuras basadas en polipirrol se estudian actualmente como implantes en el sistema nervioso central como precursores para el restablecimiento de las comunicaciones medulares perdidas a causa de lesiones severas. Dependiendo de la lesión, la interacción del polipirrol con el sistema nervioso puede ser diferente, lo que repercute en la necesidad de diseñar estructuras y propiedades del polímero acordes con el tipo de lesión. Para lesiones de sección total, se estudian macro-matrices tridimensionales que se implanten con interfase hacia ambas caras de la lesión. Sin embargo, para lesiones por contusión recientes de diferentes orígenes se estudian micro- meso- y nano-polímeros que puedan colocarse en la zona lesionada.

En este trabajo se presentan algunos resultados recientes sobre la síntesis por plasmas de bajo vacío de partículas de polipirrol dopado con yodo. Uno de los trabajos más relacionados se llevó a cabo en 1998 por C. Jerome, quien sintetizó por electropolimerización en fase líquida polipirrol en forma de nano-alambres de aproximadamente 600 nm de diámetro y 300 μm de longitud [1]. Este trabajo también usa electropolimerización, pero en fase gaseosa.

Experimentación

La síntesis se realizó en un reactor tubular de vidrio de 1500 cm^3 con electrodos de 6.5 cm de diámetro y tapas de acero inoxidable. Ambos, electrodos y tapas, fueron conectados en modo resistivo a una fuente de radiofrecuencia de 13.5 MHz Advanced Energy RFX-600 combinada con una resistencia de acoplamiento. Un lado del reactor fue conectado a la salida RF de la fuente y el otro a la salida aterrizada.

Pirrol (Aldrich, 98%) y yodo fueron depositados en recipientes herméticos separados, vaporizados e inyectados al reactor a temperatura ambiente a 0.1 mBar. Los vapores se mezclaron libremente en el reactor. El tiempo de síntesis fue de 180 min y la potencia en el intervalo de 40 a 80 W. El sistema es similar a otros ya reportados previamente en la síntesis de películas de polipirrol por plasma [2].

El polipirrol se formó en película delgada adherida a las paredes del reactor y en forma de polvo en las zonas cercanas al electrodo y tapa aterrizada. El polvo fue retirado con un pincel. La película fue lavada e hinchada con agua y acetona (Baker, 99.6%) y después retirada de las paredes del reactor con una espátula pequeña.

Resultados

Estructura

Los polímeros fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja para estudiar las estructuras de las formaciones de polvos y películas. El intervalo de absorción fue 400-4000 cm^{-1} en un equipo Nicolette 550. La Fig. 1 muestra la transmitancia (adimensional) en función del número de onda (cm^{-1}) de los polímeros obtenidos en la síntesis. Los análisis IR indican que los polímeros tienen estructura muy similar en prácticamente todo el intervalo. Una de las pequeñas diferencias que se presentan es la absorción de los enlaces C-I y C-O, alrededor de 1214 cm^{-1} , que se pueden observar con intensidad media en las películas y poco en los polvos. Los enlaces C-I pueden ser resultado del dopaje con yodo. Las altas energías de las partículas en el plasma producen que los dopajes por plasma promuevan enlaces químicos del polímero en formación con el dopante, que en este trabajo son moléculas de pirrol y átomos de yodo, respectivamente. Esto sugiere que las películas tienen una más alta proporción de integración de átomos de yodo en las cadenas y por consiguiente un mejor dopaje.

Otra diferencia puede verse en los grupos C=C (1296 cm^{-1}) cuya absorción IR se encuentra más marcada en los polvos que en las películas. Los grupos C=C forman parte de la estructura del anillo de pirrol, que es un pentágono formado por el ciclo: $\cdot\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{N}\cdot$, lo que le proporciona un carácter aromático. Sin embargo, los C=C pueden incrementarse debido a la remoción de átomos de hidrógeno en el polímero. Al romper los enlaces C-H, los radicales libres involucrados, átomos de carbono, pueden reacomodarse en dobles enlaces en diversos puntos de los polímeros.

Ambos efectos, el dopaje químico y la oxidación intensa puede ser promovidos por la alta energía de las partículas del plasma. Los grupos O-H y N-H en diferentes combinaciones, necesarios pero no suficientes para la biocompatibilidad, se encuentran en 3615 cm^{-1} (O-H) y 3296, 3213, 1634 cm^{-1} (N-H).

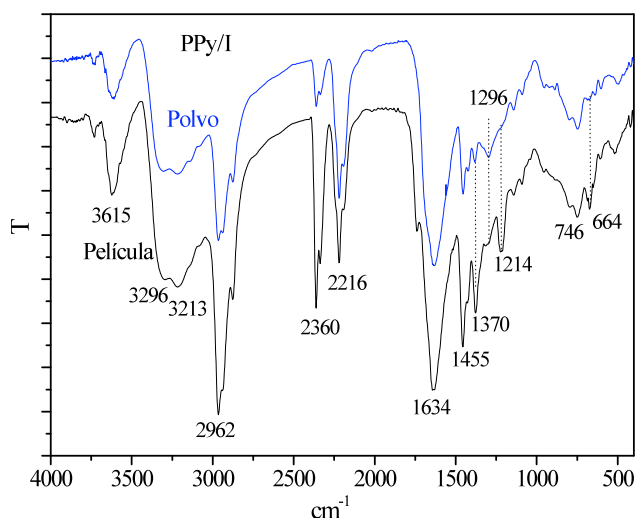


Fig. 1 – Absorción infrarroja de PPy/I en polvo y película.

Morfología

Los polímeros sintetizados en forma de polvo son principalmente esferas de diámetro entre 90 y 1000 nm que pueden formar aglomerados de varios micrómetros. La Fig. 2 presenta 2 micrografías de estas partículas y aglomerados. En términos generales hay 3 tamaños predominantes, uno alrededor de 100 nm, otro del orden de los 300 nm y el más grande que llega a casi 1000 nm. Casi no hay partículas de tamaño intermedio. Sin embargo, las partículas pueden formar aglomerados de casi cualquier tamaño. Otro punto importante es que hay partículas esféricas aisladas y otras que son uniones de 2 o más semiesferas.

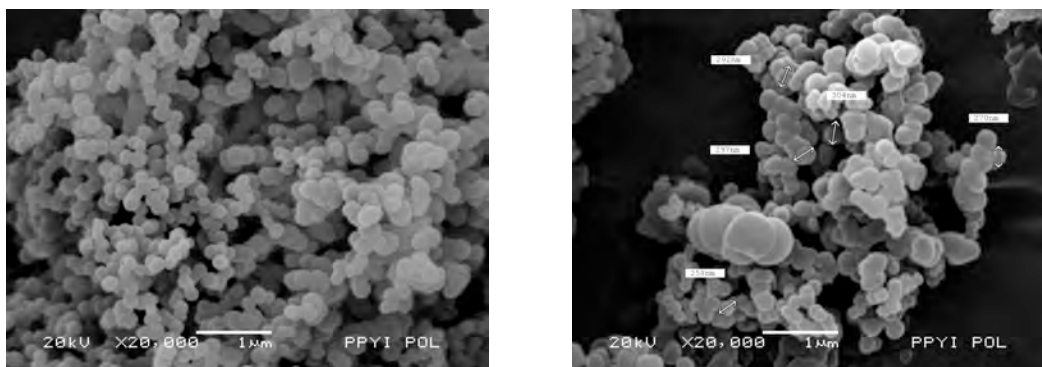


Fig. 2 – Micrografías de polvos de PPy/I.

Conclusiones

Se sintetizó polipirrol dopado con yodo por plasma en forma de película y polvo. Los polvos son nano-, meso-, y micro-esferas de 3 diámetros predominantes 100, 300 y 1000 nm. La estructura química de los polvos indica que tienen una mayor participación de dobles enlaces que su contraparte en forma de película. Por otro lado, las películas muestran una mayor participación de átomos de yodo en las cadenas del polímero, lo que sugiere un mejor dopaje.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Jorge Pérez del área de microscopía electrónica del ININ por su participación en la obtención de las micrografías, y a CONACYT por el financiamiento parcial a este trabajo con los proyectos 80735 y 47467.

Referencias

1. C. Jerome, R. Jerome, *Angew. Chem. Int. Ed. Wiley-VCH*, 37, No. 18, 1998,
2. G.J. Cruz, J. Morales, R. Olayo, *Thin Solid Films*, 1999, 342, 119.

EFFECTOS DE IRRADIACIÓN GAMA EN POLÍMEROS SINTETIZADOS POR PLASMA.

M.G. Olayo¹, G.J. Cruz¹, L. M. Gómez^{1,2}, M. P. Morales^{1,2}, E. Ordoñez¹, J. Morales³, R. Olayo³

¹Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apdo. Postal 18-1027, D.F., CP 11801 - guadalupe.olayo@inin.gob.mx, guillermo.cruz@inin.gob.mx, eduardo.ordonez@inin.gob.mx; ²Instituto Tecnológico de Toluca- edrahelios@hotmail.com, pimojoma@hotmail.com; ³Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa- jmor@xanum.uam.mx, oagr@xanum.uam.mx.

Introducción

La síntesis de polímeros por plasmas generados en fase gaseosa por campos eléctricos tiene como principal promotor la formación de radicales e iones en las moléculas participantes. Las moléculas excitadas se unen para formar cadenas; pero, al neutralizarse con los átomos de los polímeros ya formados, las cadenas se pueden fragmentar, ramificar y entrecruzar. El resultado son películas delgadas sólidas de estructuras complejas basadas en la química del monómero. Sin embargo, en el campo de los biomateriales algunas aplicaciones requieren de estructuras más pequeñas de estos polímeros sin que las propiedades principales del material sean afectadas.

Uno de los efectos de las radiaciones gama sobre los polímeros es la formación de radicales libres e iones que tienden a neutralizarse con los átomos del entorno. Este efecto puede producir fragmentación, ramificación y entrecruzamiento en el material [1,2], al igual que en la irradiación por plasmas, pero sin el componente del crecimiento de cadena; por el contrario, el tamaño molecular puede reducirse. En este trabajo se presenta un estudio de irradiación gama en polialilamina y polihexeno sintetizados por plasma con el objetivo de estudiar los cambios en su estructura. La polialilamina es un polímero usado en bioingeniería para el crecimiento de células [3] y el polihexeno es un derivado de polietileno preparado a partir de 1-hexeno que conserva en su estructura los dobles enlaces del monómero [4].

Experimentación

La polialilamina (PAI) y el polihexeno (PHe) se sintetizaron en un reactor de vidrio tubular de 9 cm de diámetro y 26 cm de longitud. El reactor tiene bridas de acero inoxidable en los extremos con tres puertos de acceso cada una. En el puerto central de cada brida se insertan electrodos de acero inoxidable con longitud de 21.5 cm, diámetro de 7 cm y separación de 6 cm entre ellos. Los electrodos se conectan a un generador de radiofrecuencia RFX-600 Advanced Energy. En los otros puertos se colocan un medidor de presión tipo Pirani y el sistema de vacío que consta de una bomba para vacío Alcatel Pascal 2015C1 y un condensador Alcatel LNT 25 S para gases residuales.

Los monómeros utilizados en la polimerización fueron Alilamina (Aldrich, 95%) y 1-hexeno (Aldrich, 99%). Cada monómero se introdujo en fase gaseosa a una temperatura aproximada de 15°C. El plasma por descargas de resplandor fue a 13.56 MHz, presión de

10^{-1} mbar, potencias de 80W para PAI y 20W para PHe. El tiempo de polimerización fue de 60 minutos para PAI y 180 para PHe. Los polímeros se obtuvieron en forma película delgada adherida a las paredes del reactor, y se les separó de las paredes aplicando acetona y agua caliente.

Para observar los efectos de la irradiación gama en los polímeros, una muestra de cada polímero sintetizado se colocó en 3 pequeños contenedores y se irradiaron a diferentes dosis promedio de 5, 10 y 15 kGy en un irradiador industrial Nordion modelo JS-6500. Las dosis se etiquetaron como A, B y C, respectivamente. El análisis de la estructura de los polímeros se realizó en un equipo Nicolette 550. Los espectros se obtuvieron usando 32 barridos en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Las Fig. 1 y 2 muestran la transmitancia (adimensional) en función del número de onda (cm^{-1}) de los polímeros obtenidos en la síntesis.

Resultados

Polialilamina

Los espectros de PAI antes (80 W) y después de irradiar con gamas (80 W-A, -B y -C) se muestran en la Fig. 1. Los polímeros presentan cierta interacción entre segmentos, por lo que algunas absorciones de los enlaces se superponen formando bandas anchas. Los espectros de PAI muestran los enlaces N-H y C-H de la estructura del monómero en las regiones de 3700 a 2850 cm^{-1} y de 1650 a 1300 cm^{-1} .

En la región comprendida entre 2270 y 2150 cm^{-1} se pueden identificar enlaces $\text{C}\equiv\text{C}$ y $\text{C}\equiv\text{N}$ que sugieren oxidación y fragmentación de las moléculas. En condiciones altamente energéticas, como las de la síntesis por plasma con tiempos largos de irradiación, los grupos con aminas primarias tienden a formar grupos nitrilos. Esto se puede ver en la curva etiquetada como 80 W con 4 horas de síntesis por plasma. Este mismo efecto se observa en los espectros de la PAI irradiada con gamas, en aproximadamente la misma magnitud. La presencia de enlaces $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{N}$ se encuentra en las región de 1770 a 1500 cm^{-1} .

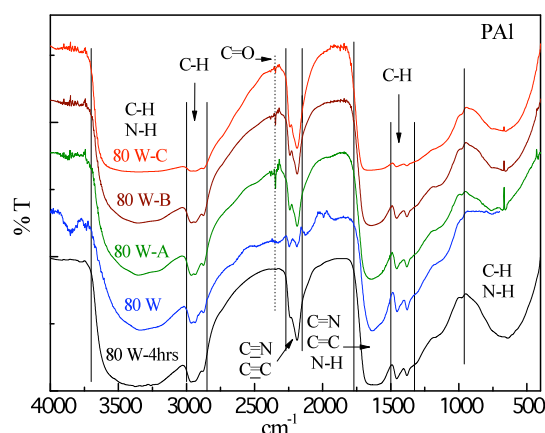


Fig. 1- Espectros IR de PAI. La dosis de irradiación es: A=5 kGy, B=10kGy y C=15kGy.

Polihexeno

La Fig. 2 muestra los espectros de PHe sin irradiar e irradiado (A, B y C). Se muestra también el espectro de un polietileno (PE) con fines de comparación. Se observa que las absorciones de PE y las del PHe se encuentran en las mismas regiones excepto para las absorciones de los enlaces C=C y C=O.

En todos los casos se observa una absorción entre 3000 y 2830 cm^{-1} propia de los enlaces C-H, que corresponden a la tensión, típica de la estructura del PE. También se encontraron absorciones en 1780 y 1600 cm^{-1} correspondientes a enlaces C=C y C=O que no forman parte de la estructura del PE tradicional. Entre 1480 y 1357 cm^{-1} se presentan vibraciones de flexión características de enlaces C-H. En 3656 a 3257 cm^{-1} se localizan enlaces tipo O-H, los cuales pueden ser originados por la oxidación del polímero.

En términos generales no se presentan diferencias marcadas en el PHe con y sin irradiación gama. La principal zona de influencia se concentra en la zona de los enlaces múltiples, C=C, C=O y C \equiv C, los cuales se presentan mas marcados con la irradiación gama.

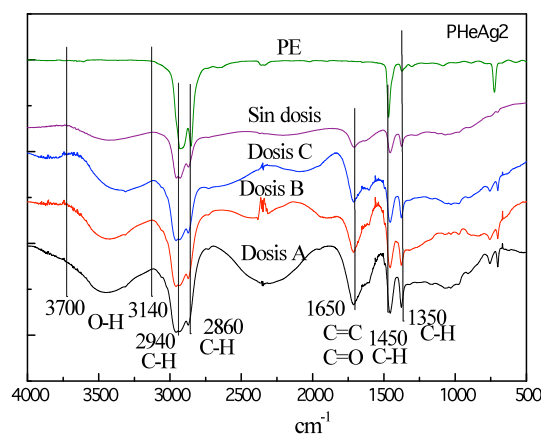


Fig. 2 - Espectros IR de PHe. La dosis de irradiación es: A=5 kGy, B=10kGy y C=15kGy.

Conclusiones

Los resultados de la irradiación gama en los polímeros indican incremento en la oxidación de los materiales con la formación de enlaces múltiples C \equiv N y C \equiv C, dependiendo del material. En polialilamina se presentan estructuras similares a las obtenidas por plasma con tiempos de síntesis hasta 4 veces mayores. Lo cual sugiere cierta similitud de las irradiaciones por plasma y gamas, conservando las proporciones de tiempo y geometría de irradiación. El polihexeno no muestra grandes diferencias entre ambas irradiaciones, plasma y gamas, solo una mayor presencia de enlaces múltiples. Las dosis de irradiación gama deberían ser incrementadas si se quieren estudiar modificaciones mas profundas en los polímeros.

Referencias

- 1 - Choon S.L., Jae Y.J., Kuiwon C., Tea-Won H., Macromolecular Research, Vol. 12(1), 141-143, 2004.
- 2 - Wolszczak M., Kroh J., Abdel-Hamid M.M., Radiat. Phys. Chem., 45(1), 71-78, 1995.

3 - L.M. Gomez, “Hidrofilicidad de polimeros por plasma derivados de alilamina y etilenglicol”, Tesis, Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Toluca, 2009.

4 - M.P. Morales, “Síntesis por plasma de polímeros alifáticos”, Tesis, Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Toluca, 2009.

MODIFICACIÓN SUPERFICIAL CON PLASMA DE HEXAMETILDISILOXANO DE DOS TIPOS DE BARRAS DE AGITACION MAGNETICA Y SU APLICACION EN LA TÉCNICA SBSE.

M. Escamilla-Coral¹, R. Baeza-Marrufo¹, P. Acereto-Escoffí¹, J. López-Barrera², J. Morales-Corona³, R. Olayo-González³, D. Muños-Rodríguez¹, A. Avila-Ortega¹

1. Universidad Autónoma de Yucatán. Facultad de Ingeniería Química. Campus de Ingenierías Exactas. Periférico Norte Km 33.5. Tablaje Catastral 13615. Col Chuburná de Hidalgo Inn. C.P. 97203. Mérida, Yucatán, México- miec_3205@hotmail.com; r_baeza09@hotmail.com; acesco@uady.mx; alejandro.avila@uady.mx. 2. Universidad Autónoma de la Ciudad de México- josemoyjh@hotmail.com. 3. Universidad Autónoma Metropolitana- jmor@xanum.uam.mx, oagr@xanum.uam.mx

Resumen. En este trabajo se modificó la superficie de dos tipos de barra de agitación magnética (teflón y vidrio) por medio la polimerización por plasma de hexametildisiloxano. El propósito de la modificación superficial es utilizar ambas barras de agitación en la técnica SBSE (stir bar sorptive extraction). Dicha técnica es utilizada en la química analítica para la extracción de analitos de interés medio-ambiental, biológico, etc. de muestras con matrices acuosas. De acuerdo con lo anterior, en este trabajo se presentará en primer lugar la caracterización superficial (ángulo de contacto) de los dos tipos de barras de agitación y posteriormente, su aplicación en la extracción de siete plaguicidas organofosforados de un medio acuoso. El modo de desorción de los plaguicidas de las barras de agitación fue por desorción líquida en un medio orgánico y el porcentaje de extracción se evaluó por cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas (GC-MS).

Introducción

En SBSE, una barra de agitación, constituida por un imán recubierto de vidrio y sobre el cual se deposita una película de polidimetilsiloxano (PDMS), se introduce en la muestra y se somete a agitación para promover su rotación en la matriz acuosa y simultáneamente, la extracción de los analitos hacia el interior de la fase polimérica [1]. Una vez que los analitos han alcanzado el equilibrio entre el polímero y la fase acuosa, estos se desorben aplicando altas temperaturas y se introducen en el inyector del GC o bien, los analitos se eluyen con un solvente apropiado para su introducción en HPLC [2]. Así, se han reportado aplicaciones de SBSE para el análisis de trazas de gran variedad de compuestos orgánicos (hidrocarburos poliaromáticos, PCBs, plaguicidas, conservadores, esteroides, estradiol, entre otros) en muestras acuosas de interés ambiental (agua generalmente), alimentario (café, cerveza, whisky) y biomédico (orina, plasma, leche materna, por citar algunos) [3].

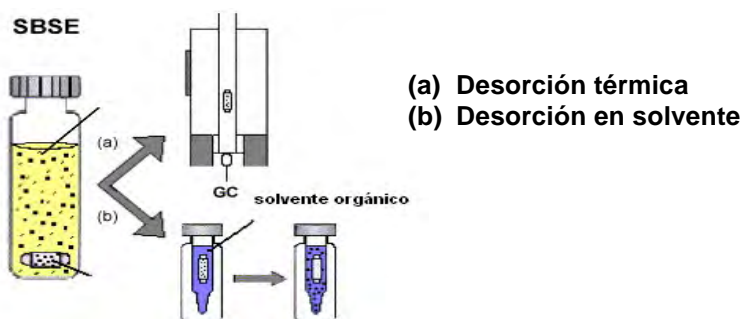


Figura 1. Esquema general de un proceso de SBSE

Hasta la fecha, en casi todas las aplicaciones de SBSE se ha reportado el uso de recubrimientos de polidimetilsiloxano (PDMS), lo cual es una de las limitaciones de la técnica ya que al ser una fase polimérica no polar, no todos los tipos de analitos se recuperan bien por SBSE, en particular los analitos de mayor polaridad [1]. Por lo tanto, uno de los retos científicos es obtener nuevos recubrimientos para aplicarlos en la extracción y preconcentración de analitos por SBSE. Como es de esperarse la naturaleza del recubierto polimérico sobre la barra de agitación afecta la retención/elusión de los analitos y la dispersión de los componentes de la muestra. No obstante, hasta el momento no se han reportado aplicaciones con recubrimientos a partir del polímero por plasma del PPHMDS. Una de las ventajas de esta técnica de polimerización es que permitirá modificar la superficie del recubrimiento para la extracción de analitos de carácter polares.

El recubrimiento por plasma al vacío es un proceso respetuoso con el medio ambiente. No requiere el uso de disolventes ni tratamientos químicos y no genera efluentes o gases que requieran un posterior tratamiento. Asimismo, permite la fabricación de productos ecológicos que se enmarcan en una política de desarrollo sostenible. [20]

Hoy en día la polimerización por plasma está ganando reconocimiento como un proceso importante para la formación de una gama de materiales completamente nuevos. Los materiales obtenidos por la polimerización por plasma son significativamente diferentes comparados con los polímeros convencionales (por ejemplo, poliestireno, polimetilmetacrilato, etc.) y son también diferentes de la mayoría de los materiales inorgánicos [14,15].

Sección Experimental

La modificación superficial con plasma de HMDS

Para la generación del plasma, se utilizó un reactor compuesto por un tubo de vidrio de 25 cm de largo y 10 cm de diámetro acoplado un par de electrodos capacitivos internos los cuales se conectaron a un acoplador de impedancias (AV) VarioMatch 1000-1500 y a un generador de radiofrecuencias (13.56 MHz) Cesar 136, ambos de la marca Advanced Energy. La configuración del sistema se muestra en la Figura 2. El HMDS se alimentó al reactor mediante una diferencia de presión ente el interior del reactor y su contenedor. El vacío en el interior del reactor se consiguió con ayuda de una bomba de vacío de la marca Adixen modelo 2015 C2.

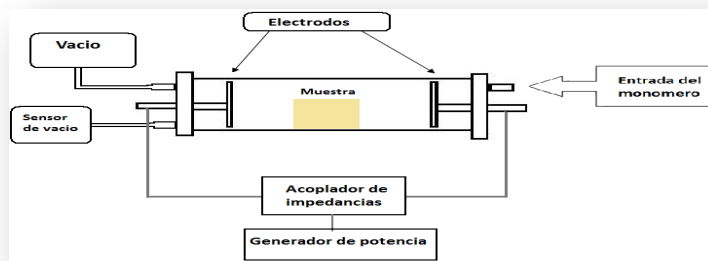


Figura 2. Reactor para la generación de plasma

A las barras a polimerizar se les sometió previamente a un tratamiento con plasma de aire. Este pre-tratamiento fue llevado a cabo a la presión de 5×10^{-1} Torr, 120 W de potencia con una duración de 1 hora.

A continuación se sometieron las barras de agitación al plasma de HMDS. La potencia del reactor fue fijada a 100 W y la presión utilizada fue de 4.5×10^{-1} Torr usando tiempos de exposición al plasma de 10, 30 y 60 minutos. Luego de la polimerización las barras de agitación se dejaron expuestas a un exceso de monómero durante un período de 20 minutos

Caracterización por Angulo de Contacto

Para la caracterización por ángulo de contacto se utilizaron 3 líquidos de prueba que fueron: agua, etilen glicol y glicerina. La medición de los ángulos de contacto se realizó con el software Imagej.

FT-IR

Para el análisis de FT-IR se colocaron pastillas de KBr adyacentes a las barras de agitación dentro del reactor para cada uno de los tiempos de polimerización usados (10, 30 y 60 min). Los espectros del PPHMDS fueron obtenidos en un espectrofotómetro de FT-IR Nicole Protege 460 en modo de transmisión con 30 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} .

Prueba de Firmeza del Material Depositado

El paso siguiente al PPHMDS fue una prueba de firmeza de los grupos que se depositaron en la superficie que consistió en meter las barras en un vaso precipitado con 300ml de agua destilada y se dejó con un agitador magnético en función durante el tiempo de 1 y 24hrs. Al finalizar dicho tiempo se hicieron de nuevo las mediciones de los ángulos de contacto y se notó que no hubo cambio por lo que la firmeza del depósito fue buena.

Determinación de la estructura química

Se determinará la estructura del soporte sólido por medio de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). En la imagen 1 se ilustra una comparación de los diferentes grupos funcionales obtenidos a diferentes tiempos de polimerización que serían al final de cuentas los que esperaríamos que se depositen en los agitadores, también en la imagen 1^a se muestra el espectro del monómero y en la imagen 1b el espectro del polímero producto de la polimerización en el reactor de plasma (PPHMDS). Se logra observar que hay una mejor definición en los picos a los 60 min de polimerización.

Preparación de Estándares, Metodología y Análisis Instrumental

El funcionamiento de los recubrimientos obtenidos se evaluará a través del análisis de soluciones acuosas fortificadas con $1.0 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ de los analitos modelo antes de su

extracción por SBSE. Estos analitos son: Coumafos, Diazinon, Malation, Diclorovos, Metil Paration, Fensulfotion, Diclorofention

Para alcanzar esta concentración primero se prepararon soluciones a 100ppm con isopropanol y en base a estas se prepararon todas las soluciones de trabajo.

Dicho lo anterior se prepararon en matraces volumétricos de 10ml 2 soluciones a 1ppm de los analitos medio acuoso, en las que se introdujo una barra de agitación sin modificar y una modificada. Ya al estar en contacto se pusieron a agitar en parrillas magnéticas durante 1hr a 600rpm. En esta etapa, además del tiempo, también se considerarán como variables para la extracción por SBSE el volumen de la muestra y la velocidad de agitación. Transcurrido el tiempo de la extracción, la barra de agitación se retirará de la muestra y se secará dentro de la campana de extractora durante un tiempo de 15 min a condiciones normales (30°C), monitoreando que se hayan secado en su totalidad las barras. Finalmente, los compuestos retenidos se retiraran de las barras mediante una desorción líquida colocando las barras de agitación en viales Ependorf de 1.5ml y adicionando de 1.4 ml de solvente en este caso isooctano, luego se sometieron los viales a un baño de ultrasonido por 15 min, el tiempo de contacto con el solvente fue de 12hrs, al finalizar este paso los agitadores se retiraron y así las muestras estén listas para su análisis cromatográfico.

Resultados y Discusión

Ángulo de contacto.

En la tabla 1, se reportan los ángulos de contacto con los diferentes líquidos de prueba de las superficies sin y con modificación de plasma de HMDS con un tiempo de contacto de 10 min.

Tabla 1. Resultados de los ángulos de contactos de las superficies de las barras magnéticas de teflón y del vidrio.

Líquidos de prueba	Ángulos de contacto sobre Vidrio		Ángulos de contacto sobre teflón	
	Sin modificar	Modificado	Sin Modificar	Modificado
Agua	30°	70.51°	54.04°	77.28°
Etilen Glicol	38°	69.1 °	60°	68.06°
Glicerina	0°	80.54°	79°	76.96°

NOTA: Los ángulos de las barras de vidrio y teflón modificadas son un promedio de varias mediciones en las que se pudo observar una leve variación en ellos a distintos tiempos debido a que a mayor tiempo solo existe una sobre posición de los mismos grupos funcionales en la superficie de las barras magnéticas como lo confirman también los espectros de FT-IR en la siguiente figura.

FT-IR

En la figura 3 se puede observar el espectro obtenido en el FT-IR del HMDS y de la polimerización por plasma del HMDS (PPHMDS) después de diferentes tiempos de reacción, nos muestra los picos característicos del material sintetizado por la polimerización por plasma y analizándolos podemos notar que a los 10 min de polimerización en el espectro aparecen la mayor cantidad de grupos funcionales por lo que se decidió usar este tiempo para hacer nuestros recubrimientos con el plasma de HMDS.

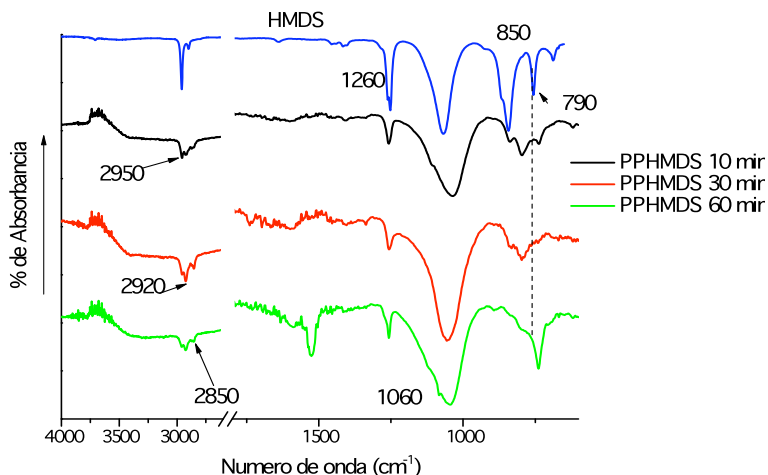


Figura 3. Espectro de infrarrojo comparativo a los diferentes tiempos de polimerización a 100 W (4.5×10^{-1})

En la Figura 3, se puede observar el estiramiento C-H a 2900 cm^{-1} correspondiente a los grupos metilo y metileno que conservan en las modificaciones llevada a cabo en los tres tiempos con lo que podemos decir que parte de la estructura del monómero se conserva. a 1260 y 855 cm^{-1} correspondientes a los grupos Si-CH₃. También en la figura se puede observar el estiramiento a 1260 y 850 cm^{-1} correspondiente al grupo Si-CH₃, sin embargo esta banda se tiende a perder cuando se llevan a cabo tiempos de polimerizaciones mayores a 10 min. Finalmente también se puede observar que a 1060 y 790 cm^{-1} el estiramiento -O-Si está presente en el monómero y en las superficies modificadas a diferentes tiempos de reacción.

Evaluación de la eficiencia de extracción de las barras magnéticas recubiertas con PPHMDS en la SBSE.

La eficiencia de extracción de cada uno de los recubrimientos desarrollados se llevará a cabo calculando el porcentaje de recuperación de cada analito después de la aplicación de SBSE y análisis del extracto por GC-MS. Con este propósito, se obtendrán extractos del blanco de las muestras a los cuales se adicionará la mezcla de los estándares al mismo nivel de concentración que las muestras fortificadas. A continuación se presentan los siguientes cromatogramas y tablas con los resultados obtenidos:

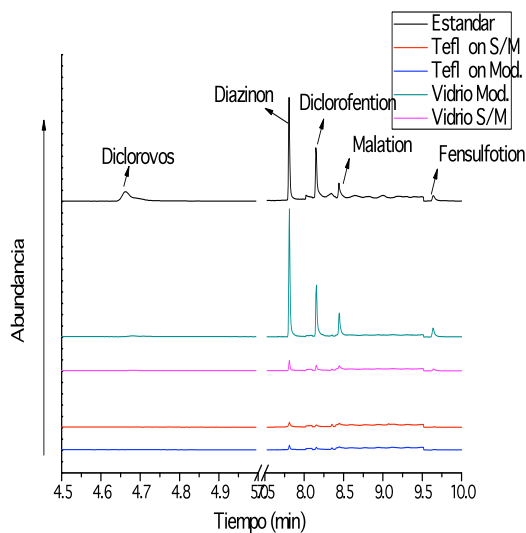


Figura 4: Análisis cromatográfico correspondiente a la primera corrida

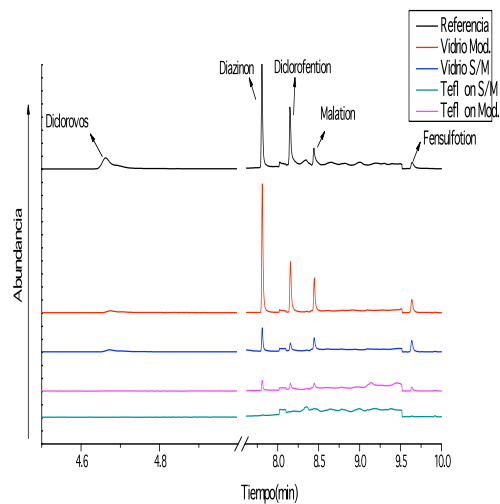


Figura 5: Análisis cromatográfico correspondiente a la segunda corrida

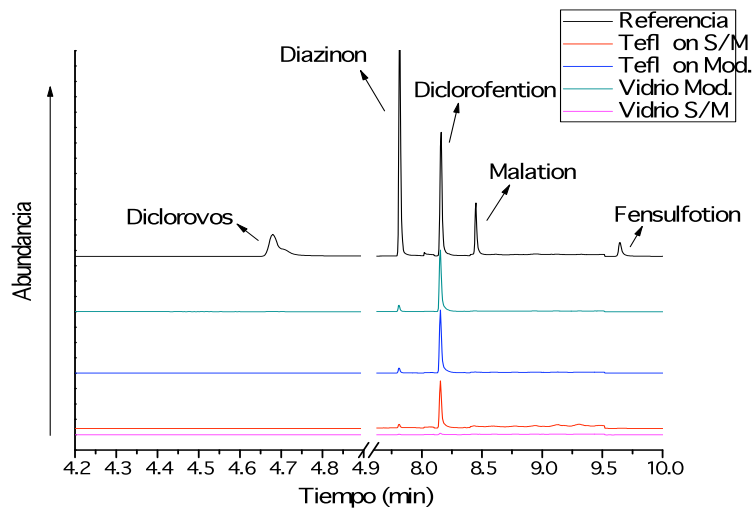


Figura 6: Análisis cromatográfico correspondiente a la tercera corrida.

Porcentajes de recuperación:

Tabla 2: Porcentajes de recuperación de plaguicidas en la primera corrida.

	Vidrio S/M	Vidrio Mod.	Teflón S/M	Teflón Mod.
Plaguicidas	% de Recuperación			
Diclorovos	0.775	5.08	-	1.09
Diazinon	4.93	61.50	5.12	6.89
Diclorofention	4.65	44.13	3.18	5
Malation	6.58	57.50	6.42	8.96
Fensulfotion	17.08	69.00	6.12	23.34

Tabla 3: Porcentajes de recuperación de plaguicidas en la segunda corrida.

	Vidrio S/M	Vidrio Mod.	Teflón S/M	Teflón Mod.
Plaguicidas	%de recuperación			
Diclorovos	0.00	0.00		
Diazinon	10.18	55.00		5.73
Diclorofention	6.48	38.90	14.4	9.02
Malation	85.66	75.25	30.45	27.19
Fensulfotion	66.60	74.70		62

Tabla 4: Porcentajes de recuperación de plaguicidas en la tercera corrida.

	Vidrio S/M	Vidrio Mod.	Teflón S/M	Teflón Mod.
Plaguicidas	% de recuperación			
Diazinon	0.1164	1.34	.9818	1.43
Diclorofention	0.683	27.30	29.06	38.13
Malation	0.1767	0.278		

Nota: Para la obtención de los porcentajes de recuperación fue necesario el uso de un factor de corrección debido a la diferencia de volumen cuando se desorbió el analito de los agitadores.

CONCLUSIONES

Como pudimos observar en los resultados, el efecto de modificar mediante esta técnica las barras de agitación magnética tanto para las recubiertas en vidrio como para las que no, se obtuvieron resultados positivos, ya que se obtuvieron altos porcentajes de adsorción de la mayoría de los plaguicidas en especial las recubiertas en vidrio y en una solución de isopropanol.

Aunque las barras de vidrio y teflón adsorbían sin el polímero, se determinó que dicho factor no es determinante, ya que el aumento en la cantidad adsorbida cuando ambos agitadores están modificados fue mucho mayor. A su vez, para los análisis cromatográficos se mostró la necesidad de que entre corrida y corrida, se llevara a cabo sobre cada barra un tratamiento térmico, para así no caer en el error de detectar en los cromatogramas residuos de las corridas anteriores.

Otra cosa que se observó fue una disminución en las concentraciones en el estándar debido a que después de un tiempo existe un deterioro de los plaguicidas. Esto se puede relacionar directamente con el hecho de que cuando se utilizó agua como solvente, no se detectaron todos los analitos y además se adsorbieron en menor cantidad.

Por último se puede concluir que esta técnica, con los resultados tan prometedores que obtuvo, representa una gran oportunidad en el desarrollo de nuevos polímeros con aplicaciones útiles, el desarrollo tecnológico y la creación de nuevos caminos para la investigación.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Programa de Mejoramiento al Profesorado (PROMEP) por el apoyo económico otorgado dentro de la convocatoria 2008 en la modalidad de incorporación de nuevos profesores de tiempo completo.

Referencias

1. R.N. Neg, M.L. Pinto, J. Pires, P.M. Marcos, J.M.F. Nogueira. Development, optimisation and application of polyurethane foams as a new polymeric phases for stir bar sportive extraction. *J. Chromatography*. 2007. A 1171: p. 8-14.
2. R. Rial-Otero, E.M. Gaspar, I. Moura, J.L. Capelo. Chromatographic-based methods for determination in honey: An overview. *Talanta*, 2006. 71:p. 503-514.
3. Frank David, Pat Sandra. Stir bar sorptive extraction for trace analysis. *J. Chromatography A*. 2007. 1152: p. 54-69.
4. Migaku Kawaguchi, Rie Ito, Koichi Saito, Hiroyuki Nakazawa. Novel stir bar sorptive methods for environmental and biomedical analysis. *J. Pharmaceutical Analysis*. 2006. 40: p. 500-508.
5. W. M. Liu, H. Wang, Y. Guan. Preparation of stir bars for sorptive extraction using sol-gel technology. *J. Chromatogr. A*. 2004. 1045: p.15-22
6. Liu W. M. ,Hu Y., J. Zhao, Y. Guan. Determination of organophosphorus pesticides in cucumber and potato by stir bar sorptive extraction. *J. Chromatogr. A*. 2005. 1095 :p.1-7.
7. Yuling Hu, Yanjie Zheng, Fei Zhu, Gongke Li. Sol-gel coated polydimethylsiloxane/_-cyclodextrin as novel stationary phase for stir bar sorptive extraction and its application to analysis of estrogens and bisphenol A. *Journal of Chromatography A*. 2007. 1148: p. 16-22.
8. J.-P. Lambert, W.M. Mullett, E. Kwong, D. Lubda. Stir bar sorptive extraction based on restricted access material for the direct extraction of caffeine and metabolites in biological fluids. *J. Chromatogr A*. 2005. 1075: p. 43-49.
9. Xiaolan Zhua, Jibao Cai, Jun Yang, Qingde Sua, Yun Gao. Films coated with molecular imprinted polymers for the selective. *Journal of Chromatography A*. 2006. 1131:p. 37-44.
10. C.Bicchi, C. Cordero, E. Liberto, P. Rubiolo, B. Sgorbini, F. David, P. Sandra. Dual-phase twisters: A new approach to headspace sorptive extraction and stir bar sorptive extraction. *J. Chromatogr A*. 2005. 1094: p. 9-16
11. H Yasuda, Plasma Polymerization. Pergamon Press plc (1989).
12. H. Yasuda. Glow discharge polymerization. *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews* 1981. 16: p. 199-293.
13. Ferencz S. Denes and Sorin Manolache. Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science. *Progress in Polymer Science*. 2004. 29: p. 815-885.

MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE PIEDRA DE CANTERA POR MEDIO DE LA POLIMERIZACIÓN POR PLASMA.

M. Bustos-Cortes¹, J. Lopez-Barrera, J. Morales-Corona; R. Olayo-González, A Avila-Ortega

¹ Universidad Veracruzana- huchis_mlbc@hotmail.com; ² Universidad Autónoma de la Ciudad de México josemoyjh@hotmail.com ³ Universidad Autónoma Metropolitana- jmor@xanum.uam.mx, oagr@xanum.uam.mx
⁴ Universidad Autónoma de Yucatán. Facultad de Ingeniería Química. Campus de Ingenierías Exactas. Periférico Norte Km 33.5. Tablaje Catastral 13615. Col Chuburná de Hidalgo Inn. C.P. 97203. Mérida, Yucatán, México. - alejandro.avila@uady.mx

La superficie de probetas rectangulares de piedra de “banco de Yucatán” o “Tok tunich” fueron modificadas con plasma de hexametildisiloxano (HMDS) para obtener superficies impermeables al agua. Las probetas de piedra modificadas superficialmente fueron sometidas a un tratamiento de envejecimiento acelerado dentro de una cámara de interperismo con ciclos consecutivos de 4 hrs de condensado y 4 hrs de radiación UV por 25 días y se comprobó que la superficie de la piedra modificada conservaba su impermeabilidad al agua al cabo de este tiempo.

INTRODUCCIÓN.

En la península de Yucatán existe un tipo de piedra llamada de banco o Tok Tunich, la cual ha sido usada desde tiempos de los mayas como material de construcción para las casas, monumentos, templos etc [1,2]. Actualmente en la península de Yucatán existen cientos de construcciones y monumentos históricos edificados con este tipo de piedra. Sin embargo este tipo de material se ve afectado por la exposición constante a la contaminación medioambiental, a factores como la humedad, que a su vez genera un ambiente idóneo para la proliferación de microorganismos tales como hongos y bacterias etc., y a la lluvia ácida que erosiona la superficie, afectando de igual modo la estructura de bulto de la piedra al filtrarse entre los poros dichos agentes agresores [3,4,5]. Esto hace que sea difícil la conservación de monumentos y piezas hechas con este material.

En el comercio existen productos que pueden ser utilizados para modificar la superficie de la piedra, estos tratamientos están basados en compuestos siliconados como los alcoxisilanos o los tetraetoxisilanos, sin embargo estos presentan la desventaja de que alteran el color y textura de la superficie tratada, este método es poco eficiente aun mas si la piedra presenta irregularidades o grietas [6,7].

El uso de resinas termoplásticas, como vinilos y acrílicos, o resinas termoestables, tales como epoxis o poliéster, etc, está muy extendido, al igual que los productos organosilícicos, tales como los ésteres del ácido silícico y siloxanos. Sin embargo, todos estos tratamientos pueden, en determinadas circunstancias, causar daños e incluso acelerar los procesos de deterioro[8].

Además de los edificios y monumentos los objetos labrados con piedra sufren el mismo impacto de los factores ambientales que los deteriora, por los poros naturales que presentan y la característica hidrofílica de la superficie misma. Dicha naturaleza hidrofílica puede ser modificada por medio de tratamiento con plasma [9]. Está comprobado que la polimerización con plasma no afecta la estructura interna y la apariencia de la piedra de cantera[10].

La polimerización con plasma de Hexametildisiloxano HMDS genera una película con grupos metilo que hace hidrófoba la superficie tratada, pasando el sustrato tratado de una alta hidrofiliadad a una superficie hidrófoba, este cambio puede comprobarse fácilmente mediante la medición de ángulo de contacto [11].

En este trabajo se realiza la modificación superficial de la piedra de banco de Yucatán por medio de la polimerización por plasma de HMDS para generar una superficie hidrófoba.

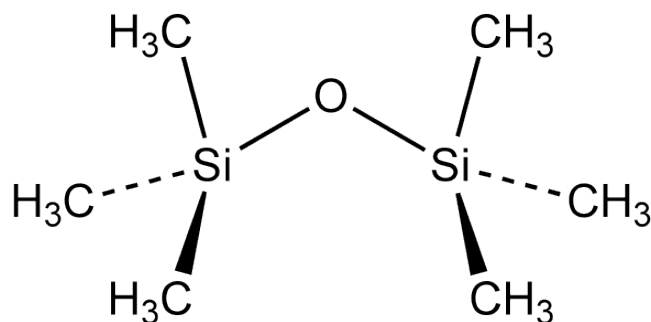


Figura. 1 Estructura del HMDS utilizado como monómero

EXPERIMENTACIÓN.

Modificación superficial

Se modifico superficialmente con plasma de HMDS probetas rectangulares de piedra de banco de Yucatán o Tok Tunich de 7 cm X 3 cm con 0.5 cm de espesor. Las probetas fueron lavadas con acetona y secadas en una estufa a 100°C por 1 hora antes de recibir el tratamiento de plasma de HMDS.

El reactor utilizado para la modificación superficial está constituido por un tubo de vidrio de 36 cm de largo con 11 cm de diámetro acoplado a dos electrodos como se muestra en la Figura 2. La introducción del monómero se realizó con ayuda de vacio

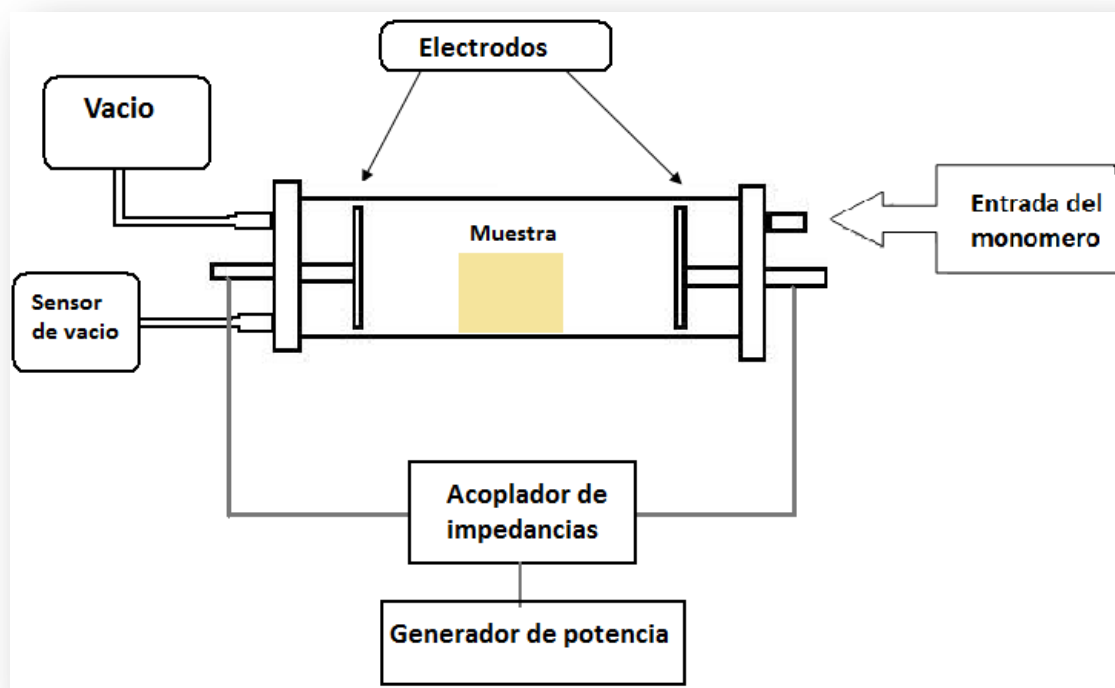


Figura2. Diagrama del reactor de plasma

Las probetas de piedra fueron introducidas al reactor y se les dio un tratamiento con plasma atmosférico con un potencial de 120 W, por 60 min (2.1×10^{-1} Torr) seguida de plasma de HMDS a una potencia de 100 W por 60 minutos (2.1×10^{-1} Torr) . Luego el reactor se apago dejando las muestras con atmosfera de monómero por 30 min. Para recubrir la parte posterior de la probeta, se procedió a darle el mismo pretratamiento y tratamiento a la cara opuesta de la probeta.

Angulo de contacto

La evaluación de la modificación se llevó a cabo por la técnica del ángulo de contacto en la cual, las muestras tratadas en un soporte y se agrego una gota de los líquidos de prueba en este caso agua, glicerina y etilenglicol. Se tomó una foto con cámara digital marca BENK modelo DC E820, con calidad de imagen de 8 mega pixeles, posteriormente las imágenes de la gota sobre la superficie de la piedras se les medio el ángulo con el programa IMAGEJ.

FT-IR

Para en análisis cualitativo del tipo de grupos funcionales generados durante la polimerización por plasma de HMDS, se introdujeron al reactor pastillas de KBr, las cuales recibieron el mismo tratamiento de las probetas modificadas con plasma de HMDS. Los espectros de las películas del polímero por plasma de HMDS (PPHMDS) fueron analizados con un espectrofotómetro FT-IR Nicolete Protege en modo de transmisión con 30 barridos con una resolución de 4cm^{-1}

Prueba de absorción de agua.

En esta prueba se colocaron probetas de piedra modificadas en recipientes con 60 ml de agua destilada con un nivel de 2cm por encima de la superficie de la piedra. La cantidad de agua adsorbida fue seguida gravimétricamente con una balanza analítica, tomando lecturas de la masa de las probetas modificadas

RESULTADOS.

En la Tabla 1 se muestran las lecturas de los ángulos de contacto de las probetas de piedra sin y con modificación utilizando 3 líquidos de prueba.

Tabla 1. Resultados de la medición de los ángulos de contacto generados con diferente líquidos de prueba sobre la superficie de probetas de piedra de cantera sin y con modificación de plasma de HMDS

Líquidos de prueba	Ángulos de contacto generados sobre:	
	Probeta de Piedra sin modificar	Probeta de Piedra modificada con plasma de HMDS*
Agua	0.0	66.1
Etilen Glicol	35.4	50.5
Glicerina	56.2	61.2

Los ángulos de contacto de los diferentes líquidos de prueba sobre la piedra tratada con plasma de HMDS y sometida a la cámara de interperismo acelerado fueron los mismos.

En las figuras 3 y 4 se muestran los ángulos de contacto de los líquidos de prueba generados sobre las superficies de piedra sin y con modificación de plasma de HMDS

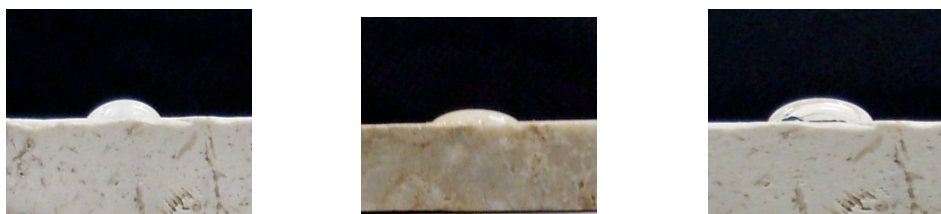


1.- Agua

2.- Etilenglicol

3.- Glicerina

Figura3. Angulo de contacto en la piedra de banco sin tratamiento



1.- Agua

3.- Etilenglicol.

2.- Glicerina

Figura 4. Angulo de contacto de los líquidos de prueba sobre las superficies de la piedra de banco modificada con plasma de HMDS.

En la Figura 5 se presentan los espectros de FT-IR del monómero y del PPHMDS en donde se puede observar la ausencia de los grupos metilo (2900 cm^{-1}) en el espectro del PPHMDS, debido a su pérdida por la alta potencia utilizada para obtener el PPHMDS. Sin embargo en la región de los 1060 cm^{-1} se observa la presencia de los grupos $-\text{O}-\text{Si}-$, en el PPHMD, los cuales son los responsables del carácter hidrófobo de las piedras modificadas a estas condiciones de reacción.

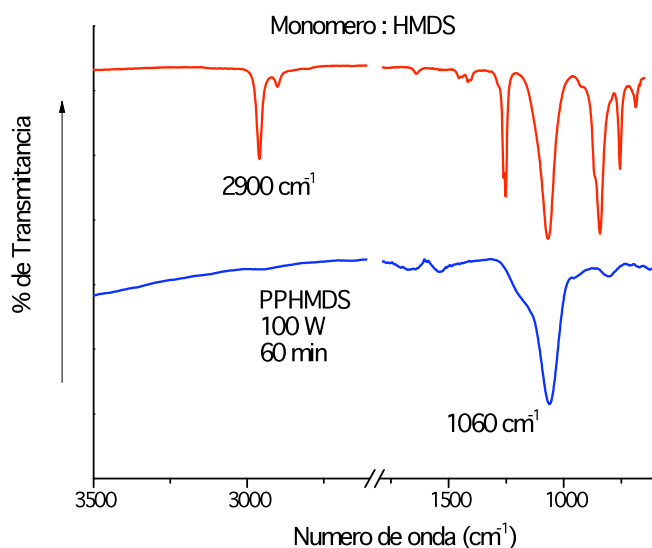


Figura 5. Espectros de FT-IR del monómero HMDS y del PPHMDS

Las probetas de piedra sin modificar tuvieron una adsorción de agua del 6.1% (P/P), mientras que las piedras modificadas con plasma de HMDS tuvieron una adsorción del 1.3 (P/P) %.

CONCLUSIÓN:

Se logró modificar superficialmente la piedra de banco de Yucatán (Tok Tunich) por medio de la polimerización por plasma de HMDS. Las piedras modificadas mantuvieron su actividad superficial después de sufrir durante 25 días ciclos consecutivos de 4 horas de condensado e irradiación UV dentro de una cámara de interperismo acelerado. Este comportamiento se debió a la funcionalización que la superficie de la piedra de cantera al contener una red posiblemente entrecruzada de grupos $-O-Si-$ como lo sugiere el espectro de FT-IR. A pesar de que la potencia utilizada (100 W) es relativamente alta y provoca la pérdida de los grupos metilo en la película de PPHMDS.

AGRADECIMIENTOS:

Se agradece al concejo regional sur-sureste de la ANUIES por la beca otorgada a la Br. María Luisa Bustos Cortes durante el verano científico. También se agradece a la M en C. María Verónica Moreno Chulin por el entrenamiento dado en el manejo de la cámara de envejecimiento acelerado dentro de las instalaciones del Centro de Investigación Científica de Yucatán.

REFERENCIAS:

1. E. Adrews, I. Rovner. Middle American Research Institute. 31 (1973) 81-102.
2. W. Bullard. American Antiquity. 25 (1960) 355-372.
3. G. Amoroso, V Fassina. Stone Decay and Conservation :Atmospheric Pollution – Cleaning and Protection Elsevier : Amsterdam (1983).
4. J. Ashurst, N Ashust. Wood Glass and Resins. In Practical Building Conservation :English Heritage Technical Handbook. Gower Technical Press : Aldershot,1988; 92-95.
5. T. Warscheid, J. Braams. International Biodeterioration & Biodegradation 46 (2000) 343-368
6. Taraso VI .Russ .J.Appl.Chem. 74 (2001) 1985.
7. Ostroumov M ,Garduño M , Carreón N,Lozano SC .Revista Mexicana de Ciencias Geológicas. 20 (2003) 223.
8. R. Mahlberg,H Niemi, F. Denes ,R. Rowell. Int.J. Adhes.Adhes. 18 (1998) 283.
9. D.Cho, E Sjoblom .J .Appl.Polym.Sci:Appl.Polym.Symp.46 (1990) 461.
10. R. Zaragoza, E. Dolores, G. Alvarez, J. Cervantes .Silicon Chem. 1 (2002) 397-402J.
11. Lopez-Barrera, A. Avila-Ortega, J. Morales, J. Cervantes, R. Olayo. Appl. Organometal. Chem. 21 (2007) 858-861.

EFFECTO DE LA ARQUITECTURA MACROMOLECULAR DEL COPOLIMERO COMPATIBILIZANTE SOBRE LA FORMACION DE LA FASE ELASTOMERICA EN POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO

C. de Anda¹, G. Morales², J. Sosa³, D. Knoeppel⁴, R. P. Quirk⁵

¹Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, México 25253, Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) – candavi@posgrado.ciqa.mx; ²Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) – gmorales@ciqa.mx; ³Total Petrochemicals USA – jose.sosa@total.com; ⁴Total Petrochemicals USA – dave.knoeppel@total.com; ⁵The University of Akron – rpquirk@uakron.edu

Resumen – El poliestireno de alto impacto (HIPS por sus siglas en inglés) es un material que posee la característica de rigidez impartida por el poliestireno (PS) (fase continua), aunado a la característica de tenacidad debido al polibutadieno (PB) (fase discontinua ó elastomérica). Durante la síntesis de HIPS, el PS es injertado a las cadenas de PB resultando en un copolímero de injerto PB-g-PS, el cual reduce la tensión interfacial entre ambas fases incompatibles actuando como un compatibilizante. Con la finalidad de evaluar el efecto de la arquitectura del copolímero compatibilizante sobre la formación de la fase elastomérica en un HIPS y la interacción entre la fase continua de PS con la fase dispersa de PB, se sintetizaron distintos HIPS utilizando copolímeros injertados modelos y copolímeros en bloque modelo (sintetizados mediante polimerización aniónica en alto vacío). Los HIPS resultantes fueron caracterizados físico-químicamente y la morfología final del material fue evaluada mediante STEM.

Introducción

El poliestireno de alto impacto (HIPS por sus siglas en inglés) es uno de los materiales de mayor uso en la industria del plástico debido a su gran rango de aplicaciones. El HIPS es obtenido a través de polimerización radicalica del monómero de estireno en presencia de un hule, generalmente polibutadieno (PB). En los primeros instantes de la reacción (valores de conversión menores a 2%), se presenta una separación de fases donde la fase dispersa se encuentra formada por PS/estireno mientras que la fase continua está constituida por PBd/estireno. Conforme la cantidad de poliestireno se incrementa durante la polimerización, la mezcla de reacción alcanza un momento en donde la relación de volúmenes y viscosidades de las fases se iguala, presentándose así una co-continuidad de fases. Posteriormente al fenómeno de co-continuidad tiene lugar la inversión de fases, lo que resulta en desarrollo y formación de las partículas de hule, quedando así establecida la fase elastomérica del material (Molau *et al.*, 1966).

El punto de inversión de fases es un momento crucial en la síntesis de HIPS, ya que la morfología adquirida en dicho instante permanecerá durante el resto de la polimerización (Fischer *et al.*, 1996). Las propiedades del material dependen directamente de la composición y morfología de las partículas de hule establecidas durante la inversión de fases.

Dependiendo de la naturaleza del hule empleado durante la síntesis de HIPS, se puede tener acceso a diferentes morfologías de la fase dispersa, ya que las características moleculares del hule afectan los parámetros interfaciales entre la fase de PS y la fase elastomérica (Ku,

1988). En el mismo sentido, existen reportes en la literatura que describen la obtención de diversos HIPS utilizando distintos tipos de hules (copolímeros dibloque SB, copolímeros tribloque SBS o BSB, entre otros) resultando en materiales con distintas propiedades de desempeño (Echte, 1989).

Este trabajo de investigación se enfoca en el efecto que se presenta en la estructura morfológica del HIPS ocasionado por variaciones en la arquitectura molecular del hule. Para ello, se sintetizaron diversos materiales utilizando mezclas de PB lineal con copolímeros con 1 injerto de PS (PB-*g*-PS) y copolímeros dibloque SB (PB-*b*-PS).

Sección Experimental

Materiales – El monómero de estireno y el PB lineal ($M_n = 105,000$ g/mol) fueron proporcionados por Total Petrochemicals USA. El iniciador radicalico AIBN (Sigma-Aldrich) fue purificado mediante recristalización con etanol. El copolímero con 1 injerto de PS (PB-*g*-PS) fue sintetizado mediante polimerización aniónica en alto vacío siguiendo la técnica descrita en la literatura (Uhrig *et al.*, 2005). Los copolímeros en bloque (PB-*b*-PS) fueron sintetizados mediante polimerización aniónica en alto vacío en la Universidad de Akron. Los copolímeros utilizados presentan una misma composición química pero distinta arquitectura (Tabla 1).

Tabla 26: Características moleculares de los copolímeros de injerto y en bloque utilizado

Copolímero	PS ¹ M _n (g/mol)	PBd ² M _n (g/mol)	Relación PS:PBd
Cop-Injerto-1	68k	66k	50:50
Cop-Bloque-1	75k	57k	56:44
Cop-Bloque-2	4.8k	5.2k	48:52

¹Los valores de peso molecular del segmento de PS fueron obtenidos mediante cromatografía por exclusión por tamaño (SEC), ²Los valores de peso molecular del segmento de PB fueron obtenidos a partir de los valores de peso molecular del copolímero obtenido por dispersión de luz con detectores en distintos ángulos (MALLS) y los valores de peso molecular del PS obtenido por SEC

Síntesis de HIPS – La síntesis de HIPS se llevó a cabo mediante el empleo del sistema Argonaut Endeavor, el cual consta de 8 reactores de vidrio con capacidad de 15 mL cada uno, además de control sobre la temperatura y velocidad de agitación. Los HIPS fueron obtenidos a través de polimerización radicalica en masa utilizando 6% p/p de hule total, donde 7% corresponde al copolímero empleado (bloque ó injerto) y 93% al PB lineal. Se utilizó AIBN como sistema de iniciación ya que la reacción de injerto en la síntesis de HIPS es minimizada en presencia de este iniciador en comparación con el uso de otros iniciadores radicalicos (Haff *et al.*, 1981). En todas las reacciones se utilizó una temperatura de reacción de 70°C y una velocidad de agitación de 250 rpm, las cuales fueron mantenidas constantes durante las polimerizaciones. Durante la reacción se tomaron muestras a tiempos pre-determinados para su caracterización y el resto de la solución se

polimerizó hasta conversión total. Los materiales finales fueron analizados por microscopía electrónica (STEM).

Caracterización molecular y morfológica de HIPS – El peso molecular del PS libre fue determinado mediante Cromatografía por Exclusión de Tamaño (SEC) utilizando un cromatógrafo Hewlett Packard y un set de columnas Ultrastyrogel de 10^5 , 10^4 y 10^3 Å. El análisis por microscopía electrónica se realizó en un equipo JEOL STEM a 30 kV en muestras preparadas en un Leica Ultracut ultramicrotomo y teñidas con tetraóxido de osmio (OsO_4). La distribuciones de tamaños de las partículas de hule de las muestras tomadas a diferentes tiempos de polimerización fueron determinadas en un Malvern Mastersizer 2000. El grado de injerto (GI), definido como la relación en porcentaje del peso del PS injertado entre el peso del PB utilizado, fue estimado mediante técnicas gravimétricas. Los valores de conversión fueron calculados midiendo el contenido de sólidos de las muestras tomadas a diferentes tiempos de polimerización.

Resultados y Discusión

En primera instancia, se estimó el momento en el cual se presenta la inversión de fases durante la polimerización siguiendo la distribución de tamaños de partículas de hule por Malvern (Figura 1).

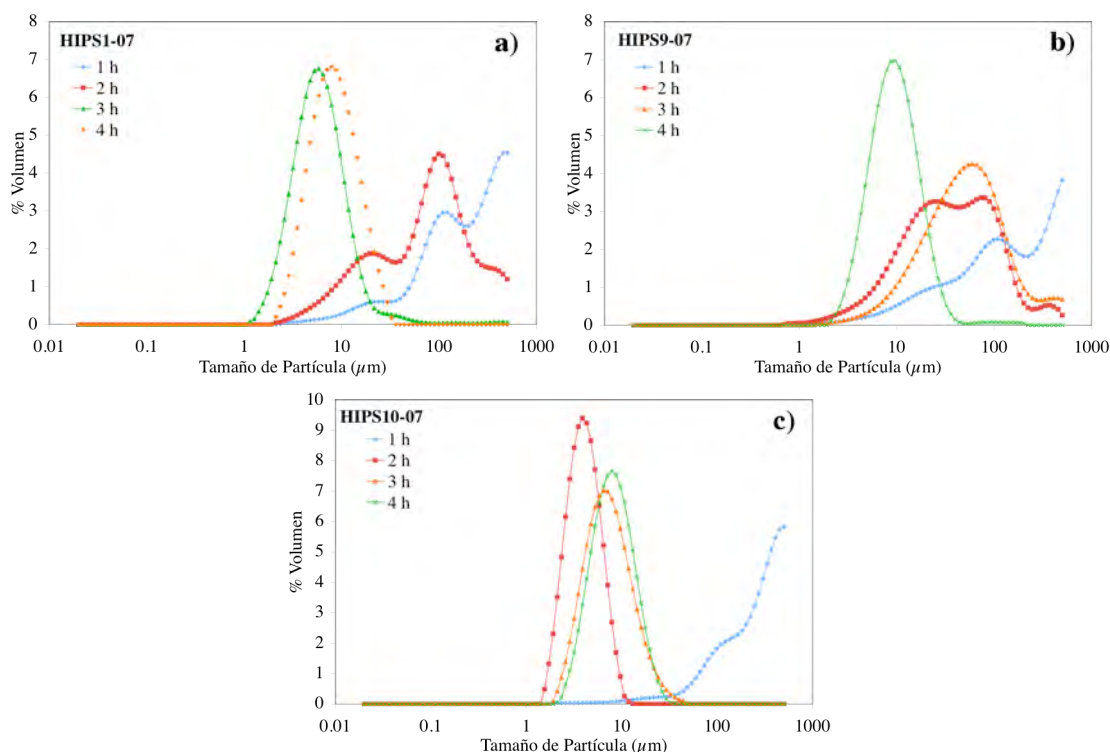


Figura 1: Distribución de tamaños de partículas elastoméricas en función del tiempo de polimerización utilizando a) 7% de COP-Injerto-1, b) 7% de COP-Bloque-1 y c) 7% de COP-Bloque-2

De acuerdo a los datos obtenidos por Malvern, el momento de inversión de fases ocurre a las 2 h de polimerización para la reacción en la cual se utilizó el copolímero de injerto

(Cop-Injerto-1). Por otro lado, en la reacción con el copolímero en bloque de similar composición y peso molecular (Cop-Bloque-1), la inversión de fases se modifica, trasladándose a un tiempo de reacción mayor (4 h). Este efecto se atribuye al hecho de que el copolímero en bloque tiende a formar micelas de mayor estabilidad que el caso del copolímero de injerto, debido a la conformación más ordenada que presenta la cadena polimérica. Por otro lado, al utilizar un copolímero en bloque de igual composición pero de menor peso molecular (Cop-Bloque-2), el momento de inversión de fases no se ve afectado, ocurriendo éste a un tiempo de polimerización similar a la reacción con el copolímero de injerto, es decir, 2 h de reacción. Este efecto se encuentra asociado al hecho que el copolímero en bloque de menor peso molecular (10k g/mol), presenta una mejor difusividad dentro de la solución de reacción, lo que permite que las moléculas de copolímero puedan migrar fácilmente, localizándose en las distintas interfases (oclusión/partículas y partícula/matriz), proporcionando así una mayor estabilidad a las micelas, las cuales posteriormente formarán las partículas y las oclusiones.

En cuanto a las curvas de grado de injerto (Figura 2), el momento de inversión de fases puede detectarse por la presencia de un valor máximo relativo y mínimo relativo en la curva, situación que claramente se observa en el caso de emplear el Cop-Injerto-1 durante el proceso de síntesis. Contrariamente en presencia de los copolímeros en bloque (Cop-Bloque-1 y Cop-Bloque-2), este intervalo no se evidencia claramente. A pesar de la limitante para la determinación de este fenómeno mediante esta técnica, se aseguró que el momento de inversión de fases tuviera lugar en la reacción a través de los resultados obtenidos por Malvern (Figura 1). Cabe resaltar que los valores de grado de injerto estimados para las reacciones donde se utilizaron los copolímeros en bloque fueron mayores a los obtenidos en la reacción empleando el copolímero de injerto. Esta diferencia entre los valores de grado de injerto se relaciona con la conformación espacial que los distintos copolímeros pudieran presentar en la solución de reacción, ya que los copolímeros en bloque al tener una estructura más lineal tenderían a formar subdominios más compactos, y así presentar un menor impedimento a nuevas reacciones de injerto.

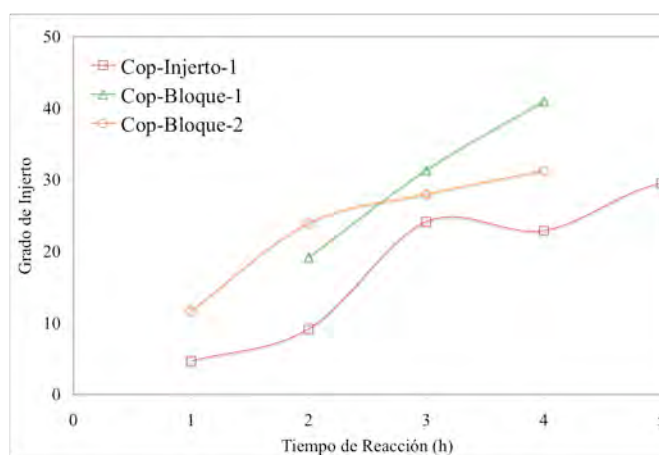


Figura 2: Valores de grado de injerto en función del tiempo de reacción para los distintos HIPS sintetizados

En cuanto a la morfología de los materiales, se observa que el HIPS con copolímero de injerto (Cop-Injerto-1) presenta una morfología tipo salami, corroborando el hecho que el

sistema sobrepasó el momento de inversión de fases, con un tamaño promedio de las partículas de $D_p = 1.87 \mu\text{m}$ y una fracción volumen de la fase elastomérica de $\phi_d = 0.24$ (Figura 1a). Por otro lado, en las reacciones con los copolímeros en bloque se observa en ambos casos la presencia de morfologías tipo salami. En el caso de la reacción con el copolímero en bloque Cop-Bloque-1, se obtuvo un valor promedio de tamaño de partícula de $D_p = 0.98 \mu\text{m}$ y una fracción volumen de la fase dispersa de $\phi_d = 0.25$, mientras que para el caso de la reacción con el copolímero en bloque Cop-Bloque-2, el tamaño de las partículas se incrementó a $D_p = 2.13 \mu\text{m}$ junto a un ligero decremento de la fracción volumen de la fase dispersa de $\phi_d = 0.20$ (Figura 3b y 3c). La diferencia en tamaño de partículas entre las reacciones con copolímeros en bloque se atribuye al hecho que el copolímero en bloque de mayor peso molecular (Cop-Bloque-2) presenta una mala distribución en el sistema, lo que ocasiona que exista una mayor tensión interfacial resultando en partículas de gran tamaño ($\sim 4 \mu\text{m}$) al mismo tiempo que existen partículas de tamaño pequeño ($0.80 \mu\text{m}$) (Figura 3b). Por otro lado, el copolímero Cop-Bloque-1 y el copolímero Cop-Injerto-1 se encuentran localizados en la interfase de algunas oclusiones, entre el PS ocluido y los subdominios de PB dentro de las partículas (oclusiones pequeñas), de manera que dichas oclusiones se encuentran estabilizadas permitiendo a la partícula incrementar su tamaño, de acuerdo a lo descrito por Leal (Leal *et al.*, 2009). En cuanto a las oclusiones en la reacción con el copolímero Cop-Bloque-2, la morfología del material final presenta oclusiones de tamaños más homogéneas debido a que el copolímero en bloque de menor peso molecular presenta una mejor difusividad en el sistema, y permite que el copolímero pueda localizarse más fácilmente en las distintas interfases entre los dominios de PS y los dominios de PBd (Figura 3c).

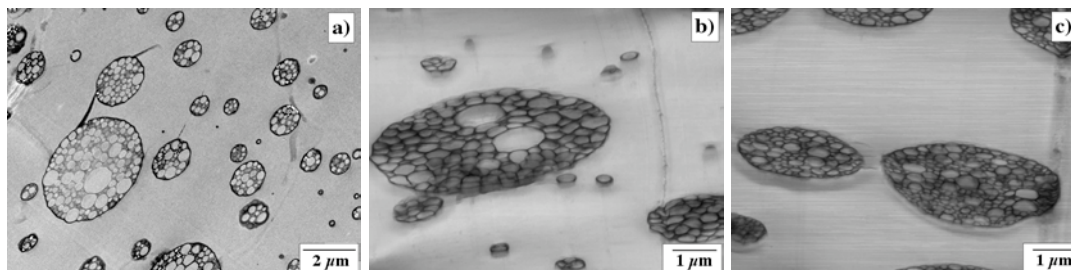


Figura 3: Morfología final de los materiales a) HIPS9-07-4h y b) HIPS10-07-2h

Conclusiones

Se obtuvieron HIPS con morfología tipo salami a partir del empleo de copolímeros en injerto ó en bloque, donde el tamaño de partícula varió de acuerdo al copolímero empleado. El momento de inversión de fases fue de 2 h para las reacciones con el copolímero de injerto Cop-Injerto-1 y el copolímero en bloque de menor peso molecular Cop-Bloque-2, mientras que para la reacción con el copolímero en bloque de mayor peso molecular Cop-Bloque-2 fue de 4 h. Mediante el empleo del copolímero en bloque de menor peso molecular (Cop-Bloque-2) se obtuvo un material con una morfología tipo salami presentando oclusiones más homogéneas y un mayor tamaño de partícula, en comparación con las reacciones utilizando el copolímero Cop-Bloque-1 y el copolímero Cop-Injerto-1, debido a una mejor distribución del copolímero en el sistema.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico otorgado en la beca de C. de Anda y a Total Petrochemicals USA por el apoyo económico durante la realización del proyecto.

Referencias (Times New Roman 12, negritas)

1. Molau, G.E.; Keskkula, H.; *J. Polym. Sci. A-1: Polym. Chem.* 1966, 4, 1595.
2. Fischer, M.; Hellmann, G. P.; *Macromolecules* 1996, 29, 2498.
3. Echte, A; *Rubber Toughened Plastics*, C. Keith Ed.; ACS, Washington DC, 1989; 15.
4. Uhrig, D.; Mays, J. W.; *J. Polym. Sci. Part A: Poly Chem* 2005, 43, 6179.
5. Haff, F.; Breuer, H.; Achte, A.; Schmitt, B. J.; Stabenow, J.; *J. of Scientific and Industrial Research* 1981, 40, 659.
6. Leal, G. P.; Asua, J. M.; *Polymer* 2009, 50, 68.

PREPARACIÓN DE COPOLÍMEROS EN BLOQUES A NIVEL PLANTA PILOTO MEDIANTE POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA VIVIENTE RAFT

J.J.Benvenuta-Tapia¹; P. Cortés-Hernandez¹, M. Hernandez-Valdez¹, R. Guerrero-Santos²

¹ Unidad de Desarrollo de Productos y Procesos, Resirene, S.A. de C.V., Km. 15.5 Carretera Federal Puebla Tlaxcala, Tlaxcala, México, juan.benvenuta@desc.com.mx, pedro.cortes@desc.com.mx, martin.hvaldez@desc.com.mx ² Departamento de Síntesis de Polímeros, Centro de Investigación en Química Aplicada, ramirog.ciqqa.mx

Resumen

En el presente trabajo se reporta la preparación de copolímeros tribloques de tipo ABA, formados de estireno, un monómero funcional y un monómero acrílico, mediante polimerización radicalica “viviente” RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer) a nivel planta piloto.

Los polímeros fueron preparados en solución de 2-butanona usando un agente de transferencia de cadena de tipo tritiocarbonato como controlador y AIBN como iniciador, lo que permitió obtener copolímeros en bloques en dos etapas de polimerización.

El proceso fue realizado en una serie de reactores de tipo “flujo tapón” y un reactor con elementos internos de mezclado estático (SMR). En la primera etapa se formó un prepolímero al copolimerizar la mezcla de estireno y un monómero funcional ajustando las condiciones para alcanzar conversión mayor a 95% en dos horas, a 80°C. La segunda etapa, es decir, la formación del bloque central se realizó *in situ*, extendiendo el tamaño de cadena del prepolímero anterior con un monómero acrílico. A este proceso se hicieron variaciones para ajustar la composición y peso molecular del copolímero final y para obtener elastómeros termoplásticos variados. Por ejemplo, se estudiaron los efectos de la relación [RAFT]/[iniciador], temperatura y velocidad de alimentación. De manera general, se observó, un comportamiento lineal en las gráficas de peso molecular en función de la conversión de monómero, además de que la distribución de pesos moleculares fue estrecha.

Los resultados obtenidos permiten presumir que la tecnología de obtención de estos materiales podría implementarse en un futuro inmediato para su producción a nivel industrial.

Introducción

Actualmente, existe una gran variedad de técnicas de polimerización, lo que permite sintetizar copolímeros en bloque a partir de una amplia gama de monómeros, lo que a su vez ha aumentado el interés industrial de este tipo de materiales debido a la amplia variedad de posibles aplicaciones de los mismos, entre las cuales se pueden mencionar; elastómeros termoplásticos, modificadores de impacto, agentes compatibilizantes, aditivos, adhesivos, etc.

Una de las aplicaciones más importantes de los copolímeros en bloque son como elastómeros termoplásticos (TPEs). Este tipo de aplicaciones están basadas en la propiedad que tiene los bloques del copolímero de auto-ensamblarse (ya sea en masa o en solventes selectivos) en nano-estructuras ordenadas, los TPEs son muy versátiles y pueden ser utilizados como tapones de botella de vino, cubiertas para cables, adhesivos, calzado, entre muchas otras aplicaciones.

Entre las técnicas que se han usado para preparar copolímeros en bloque se tienen: polimerización aniónica (1,2) y catiónica (3), por transferencia de grupo (4) y radicalica (5), siendo esta la menos exigente en cuanto a condiciones de operación y número de monómeros que se pueden polimerizar a partir de ella se refiere.

La estrategia común de todas las técnicas de polimerización radicalica viviente (LRP, por sus siglas en inglés) con que se cuentan actualmente es la de evitar las reacciones de terminación bimolecular en la polimerización. Esto ha sido posible debido a que durante la reacción de polimerización se favorece una reacción de terminación reversible de las cadenas en crecimiento con compuestos específicos para formar especies “durmientes”, las cuales permanecen inactivas de forma momentánea y tienen la capacidad de seguir reaccionando posteriormente.

En la actualidad existen descritos en la literatura diversas técnicas de polimerización radicalica viviente, entre las que se cuentan: INIFERTER (6), SFRP (7) stable free radical polymerization, ATRP (8) atom transfer radical polymerization, RAF (9) reverse addition fragmentation transfer y RITP (Reverse iodine transfer polymerization) (10)

La técnica RAFT, en particular, se aplica a una amplia variedad de monómeros. Los agentes usados para dar el carácter viviente a estas reacciones de polimerización son los ditio-compuestos, siendo los ditioésteres (11) y tritiocarbonatos (12) los más representativos. La polimerización RAFT es iniciada usando iniciadores radicalicos comunes. Durante la etapa de propagación el macroradical se adiciona al agente RAFT para generar un intermediario radicalico, éste se fragmenta casi inmediatamente generando un polímero funcionalizado con el grupo ditiocarbonilo (especie durmiente) y un radical que reiniciará la polimerización. Así, el polímero en cuestión se convierte en macroagente de transferencia el cual participa en un equilibrio dinámico con nuevas especies propagantes.

Generalmente, dicho equilibrio disminuye la velocidad de conversión de monómero pero evita la reacción de terminación entre cadenas. Al final de la reacción la gran cantidad de las cadenas queda funcionalizada y potencialmente activas como agente RAFT en polimerizaciones posteriores.

Utilizando ditioésteres se tiene un igual número de bloques de acuerdo al número de etapas realizadas, mientras que usando un tritiocarbonato se puede obtener un copolímero en bloques del tipo ABA en solamente dos etapas de polimerización.

Los TPEs estirénicos son materiales que se introdujeron al mercado en los años 60's bajo el nombre de Kraton. Estos materiales son sintetizados vía aniónica y son copolímeros del tipo ABA en donde los bloques A representan al PS y el bloque B está constituido de polisopreno o polibutadieno. Los TPEs estirénicos a base de polibutadieno o polisopreno representan aproximadamente el 50% de toda la familia de los TPEs, aun a pesar de que éstos puedan tener problemas de degradación inducidos por los dobles enlaces presentes en los hules. La producción de elastómeros termoplásticos estirénicos se realiza por vía aniónica usando hules como el polibutadieno o polisopreno.

La síntesis y estudio de TPEs estirénicos a bases de hules acrílicos usando técnicas LRP representan un interesante campo de investigación dado que se producen materiales con propiedades similares a los TPEs estirénicos comerciales y presumiblemente deben de presentar una mayor resistencia a la degradación, además de que las condiciones de síntesis son menos “rigurosas” que los métodos iónicos con los que se producen actualmente este tipo de materiales.

Además, en el caso particular de la técnica de polimerización RAFT es posible sintetizar este tipo de copolímeros en bloques ABA en solo dos etapas. Esto es logrado mediante la utilización de compuestos tritiocarbonatos como agentes RAFT, y estos presentan además una ventaja adicional a los ditioésteres ya que no retrasan la polimerización de monómeros estirénicos ni acrílicos.

Por lo tanto, este tema se consideró un caso de estudio ideal y en el presente trabajo se reportan los resultados obtenidos.

Sección Experimental

Iniciadores, monómeros y solventes

El AIBN fue recristalizado previo a su uso en etanol, tanto el solvente como los monómeros empleados fueron de grado técnico y no fueron purificados debido a la naturaleza industrial del proyecto.

El agente de transferencia fue sintetizado de acuerdo a un método reportado en la literatura y optimizado para producir un compuesto prácticamente limpio de formula general $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{S-C(S)-S-CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (12).

Procedimiento de polimerización

Los elastómeros termoplásticos fueron sintetizados en solución. En el reactor se alimentaron las cantidades requeridas de estireno y monómero funcional. Se usó AIBN como iniciador y un tritiocarbonato como agente RAFT. La mezcla de reacción fue calentada a 80°C hasta alcanzar la máxima conversión. Posteriormente (Figura 1) se adicionó a la mezcla de reacción el monómero acrílico en solución 50% en peso, variando la relación másica con respecto al prepolímero de la primera etapa, la polimerización se llevó a cabo a 80°C.

Determinación de pesos moleculares

La distribución y pesos moleculares fueron obtenidos mediante cromatografía de permeación en gel, usando un cromatógrafo de líquidos Hewlett-Packard serie 1100, provisto de 3 columnas ultrastyrigel con tamaños de poro de 106, 105 y 103 Å. Debido a que se usaron estándares de poliestireno los pesos moleculares reportados son pesos moleculares poliestireno-equivalente.

Composición química

Las muestras de polímero fueron disueltas en cloroformo deuterado (CDCl_3) a una concentración de 10% peso/volumen y las frecuencias resonantes fueron referidas a tetrametilsilano como estándar interno. La composición monomérica fue determinada de las señales de ^1H NMR características adquiridas en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear marca Jeol Eclipse de 300 MHz

Se tomaron muestras de polímero a diferentes tiempos de reacción, las cuales fueron secadas en una estufa de vacío a 40°C para la determinación de conversión, distribución de pesos moleculares y composición química.

Análisis térmico

El contenido de monómero remanente fue determinado mediante análisis termogravimétrico en un equipo TGA Q500, de TA Instruments, aplicando una rampa de calentamiento de 5°C , haciendo un barrido de temperatura ambiente a 600°C .

Se realizaron mediciones mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando un equipo Q1000 TA Instruments, en el intervalo de temperatura de -90 a 200°C , con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Se llevo a cabo un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento para determinar las transiciones térmicas de los materiales. El flujo de calor y la segunda derivada de los barridos de calentamiento fueron usadas para identificar la temperatura de transición vítrea.

Resultados y Discusión

Con base a resultados obtenidos a nivel laboratorio, se diseñó una planta piloto operada en régimen continuo para sintetizar diferentes copolímeros termoplásticos estirénicos.

El proceso consta de 2 secciones, la primera es una serie de 4 reactores de tipo “flujo tapón” de aproximadamente 21 m. de longitud cada uno, en forma de espiral. Éstos se conectan a un reactor con elementos internos de mezclado estático (SMR) en forma de prisma cuadrangular de 0.1 m. de diagonal por 1.45 m. de altura. En la parte final del proceso se tiene una cámara de vacío donde se separa el solvente y los monómeros no reaccionados del producto (Figura 1).

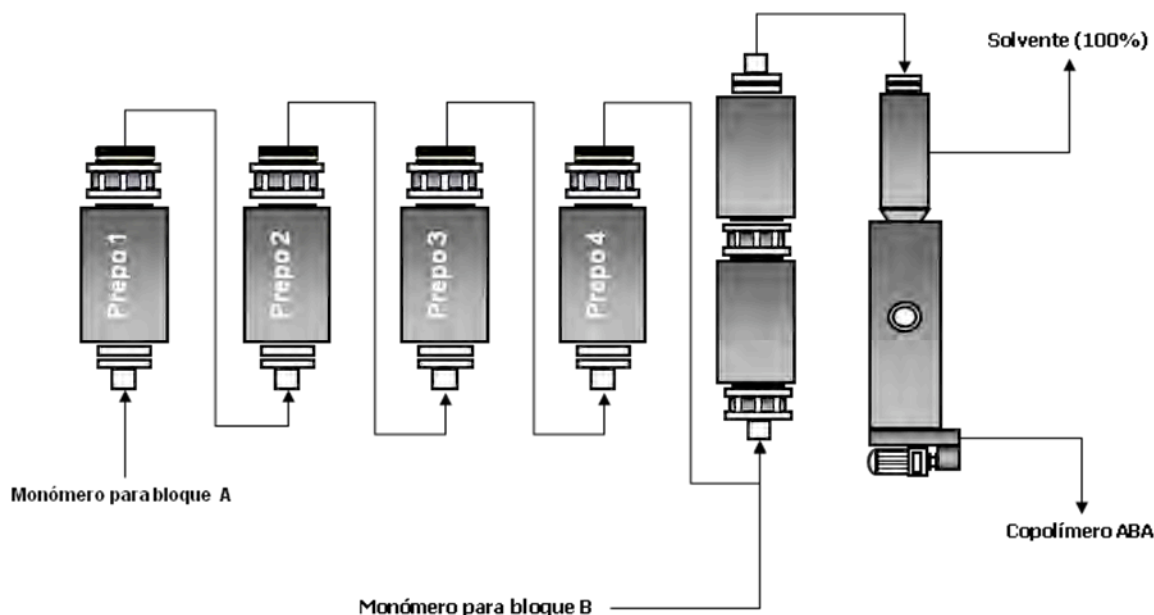


Figura 1. Esquema del proceso de polimerización

El espiral del tren de reactores se encuentra en un baño de aceite térmico para proporcionarle el calor necesario de operación, mientras que en el reactor con elementos internos de mezclados estático se tiene una serie de tubos internos entrelazados que contienen aceite térmico..

La primera etapa en la obtención del copolímero tipo ABA consiste en la polimerización de estireno y un monómero funcional en presencia de AIBN como iniciador y un tritiocarbonato como agente de transferencia de cadena, usando 2-butanona como solvente. La polimerización se llevó a cabo usando la serie de reactores de tipo flujo tapón (Figura 1). La composición estimada de los materiales fue de 90/10 a 70/30 en peso de estireno/monómero funcional.

La conversión promedio de las polimerizaciones determinada gravimétricamente y por ^1H NMR, fue de 95 % para un tiempo de residencia de 4 horas, para la formación del prepolímero. Los pesos moleculares fueron de 5000-8000 g/g mol y los índices de polidispersidad de 1.7-2.3. En la siguiente figura se muestra a manera de ejemplo el cromatograma típico de los materiales sintetizados en la primera etapa.

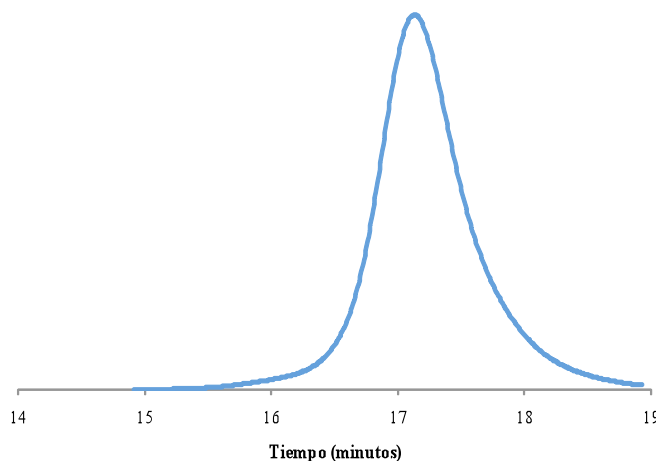


Figura 2. Cromatograma típico del prepolímero estireno/monómero funcional obtenido en la primera etapa de síntesis, peso molecular de 7,500 g/g mol y polidispersidad de 1.71

La composición química determinada mediante por ^1H RMN fue de 67/33 a 86-14 de estireno/monómero funcional. En la Figura 3 se presenta a manera de ejemplo uno de los espectros de los productos obtenidos.

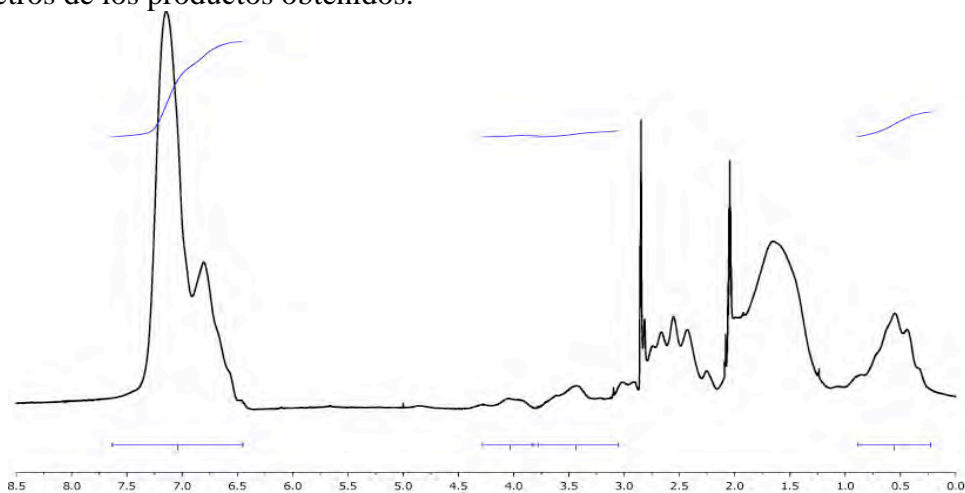


Figura 3. Espectro de ^1H RMN típico de los prepolímeros estireno/monómero funcional obtenidos en la Planta Piloto

De acuerdo a los termogramas de los materiales se identificó una temperatura de transición vítrea de 70 a 90°C lo cual correlaciona adecuadamente con la composición química de los monómeros constituyentes.

Para comprobar la capacidad de los prepolímeros sintetizados en la primera sección del procesode copolímeros elastómeros termoplásticos, se llevó a cabo una serie de experimentos para formar un bloque central, extendiendo el tamaño de cadena del prepolímero anterior con un monómero acrílico, usando los prepolímeros como macro agente de transferencia. El monómero acrílico fue alimentado de manera continua al final de la serie de reactores tipo flujo pistón para llevar a cabo la copolimerización en el reactor con elementos internos de mezclado estático (Figura 1).

La alimentación de materiales se cálculo para tener una composición de 90/10 a 70/30 en peso del monómero acrílico respecto al prepolímero estireno/monómero funcional, y un porcentaje de sólidos de 50% en 2-butanona, usando nuevamente AIBN como iniciador.

El tiempo de residencia en el reactor con elementos internos de mezclado estático fue de 2 horas manteniendo una temperatura de reacción de 70°C. Para todas las reacciones, se determinó gravimétricamente la evolución de la conversión global, obteniéndose una conversión promedio de 80%.

Como producto, se obtuvieron una serie de copolímeros elastómeros termoplásticos estirénicos (E TEA's) funcionalizados con pesos moleculares de 22,000 a 30,000 g/gmol. En la siguiente figura se muestra el cromatograma típico de uno de los copolímeros sintetizados. De manera general, se observó como era de esperarse un incremento de los pesos moleculares a medida que aumentó el contenido de monómero acrílico.

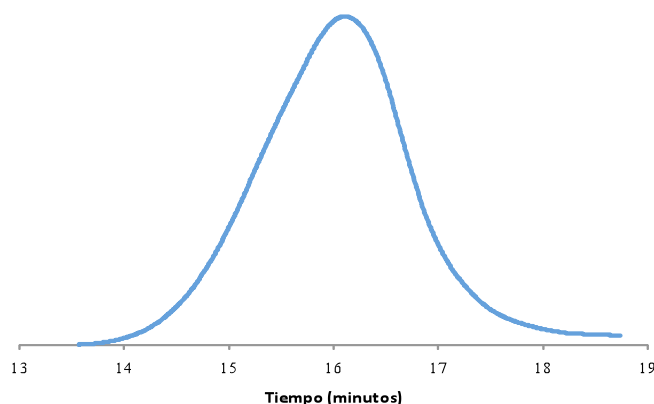


Figura 4. Cromatograma típico de un copolímero ETEA funcionalizado, peso molecular de 29,000 g/gmol y polidispersidad de 2.4

La composición química copolímeros obtenida mediante la integración de las señales características de los espectros de ^1H NMR de los monómeros constituyentes, fue de 60/40 a 73/27 % en peso respecto al prepolímero/monómero acrílico.

En los termogramas de los copolímeros se observaron dos temperaturas de transición vítrea, una a baja temperatura (-35 a -20°C) correspondiente al bloque central constituido por el monómero acrílico y otra a una temperatura de 70 a 90°C correspondiente a los bloques extremos constituidos por el prepolímero lo cual indica la distribución monomérica en bloque del copolímero y además, se correlaciona adecuadamente con la composición química de los monómeros constituyentes.

Actualmente, se está trabajando para mejorar el proceso de polimerización, así como evaluando otros agentes de transferencia con diferentes monómeros funcionales y analizando el efecto de variables como la concentración de iniciador y el tiempo de residencia en el proceso.

Conclusiones

Se sintetizaron copolímeros en bloques de manera exitosa en el laboratorio. Se analizaron las condiciones de síntesis y, en base de los datos obtenidos se diseñó y construyó una instalación piloto (40g/min) para preparar dicho copolímero. Actualmente se disponen de cantidades suficientes para aplicaciones diversas.

Referencias

- [1] H. Hsieh and R. Quirk, Anionic Polymerization Book (1996)
- [2] R. Quirk and R. Lee, Polym. Int., **27**, 369 (1992)
- [3] Z. Fodor and R. Faust, J. Macromol. Sci A, **31(12)**, 1983 (1994)
- [4] O. Webster, Makromol. Chem., Macromol. Symp., **33**, 133 (1990)
- [5] K. Matyjaszewski, Advances in controlled/Living Radical Polymerization, Cap. 1 (2003)
- [6] T. Otsu and M. Yoshida, Makromol. Chem. Rapid Commun., **3**, 127 (1982)
- [7] M.K Georges, Macromolecules, **26**, 2987 (1993)
- [8] J.S. Wang and K. Matyjaszewsk, J. Am. Chem. Soc., **117**, 5614 (1995)
- [9] G. Moad, E. Rizzardo and H. Thang, Macromolecules, **31**, 5559 (1998)
- [10] G. David, C. Boyer, J. Tonnar, B. Ameduri, P. Lacroix-Desmazes and B. Boutevin, Chemical Reviews, **106(9)**, 3936 (2006)
- [11] M. Monteiro and J. de Brouwer, Macromolecules, **34**, 349 (2001)
- [12] R. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, J. Krstina, G. Moad, A. Postma and S.H. Thang, Macromolecules, **33**, 243 (2000)
- [13] A. Reza, F.Kazemi, A. Savari, Synthetic Communications **38**, 1057-68

REMOCIÓN DE CROMO (VI) EN UNA COLUMNA EMPACADA CON COMPOSITOS RECUBIERTOS DE QUITOSANA

Pérez-Fonseca A. A., González Núñez R. y Gómez Hermosillo C.

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara Blvd. Gral. Marcelino García Barragán # 1451, Guadalajara, Jalisco, C.P. 44430, MEXICO, aaperezfonseca@gmail.com, rubenglz@cencar.udg.mx, Cesar.GomezH@cucei.udg.mx

En este trabajo se presentan los datos de adsorción de Cr(VI) en una columna empacada con composites hechos de una mezcla de polietileno de alta densidad y fibra de agave, posteriormente recubiertos de quitosana. Se utilizó una columna de vidrio 2.54 cm de diámetro con distintas alturas por la cual se hicieron pasar soluciones de Cr(VI) a diferentes concentraciones controlando un flujo de 135 ml/min. Se tomaron muestras a la salida de la columna a distintos intervalos de tiempo las cuales se leyeron en un equipo de absorción atómica. La experimentación se siguió hasta que la columna se encontraba saturada de Cr(VI). A partir de estos datos se construyeron curvas típicas de ruptura de adsorción.

Introducción

El crecimiento industrial ha provocado el incremento de sustancias químicas peligrosas que, al no ser tratadas y enviadas en forma cruda a los efluentes municipales ocasionan problemas de salud [1]. El plomo, cromo, cadmio y cobre están entre los metales pesados mas encontrados en las aguas subterráneas, por lo que deben ser controladas sus concentraciones a fin de cumplir con las regulaciones ambientales [2].

Desde hace más de tres décadas se han buscado formas de emplear las fibras naturales como agentes de refuerzo de los materiales termoplásticos. El uso de fibras naturales tiene una gran aceptación en la fabricación de materiales compuestos, debido a su bajo peso, reciclabilidad, reutilizabilidad y buena flexibilidad en el proceso sin ser abrasivas ni tóxicas [3,4]. La quitosana es un derivado de la quitina (polisacárido se encuentra en la cáscara de los crustáceos) y es un material ampliamente estudiado, debido a su carácter biocompatible y a su baja toxicidad. Esta ha sido estudiada como un adsorbente para la remoción de iones de metales pesados y contaminantes orgánicos de soluciones acuosas, debido a que sus grupos hidroxilo y amino incluidos en la cadena principal reaccionan con iones metálicos para formar quelandos o quelantes [5].

Con base en esto se propone utilizar compuestos preparados con polietileno y fibra de agave, recubiertos de quitosana como empaque de una columna para la adsorción de metales pesados.

Experimentación

Preparación del composite

Los materiales utilizados para la elaboración del composite fueron: polietileno de alta densidad (PEAD), fibra de agave (Tequilana weber variedad azul) obtenida de una tequilera y azodicarbonamida (ACA) como agente espumante de Sigma-Aldrich. La fibra es lavada y molida en un molino de navajas. La elaboración de los composites se llevó a cabo en una extrusora Leistritz Micro 27GL/GG-36D, con dos alimentadores uno para La fibra y otro para el polietileno, la concentración fue 30 % fibra de agave por 70% de polietileno al cual se le añadió 1% de ACA y 0.1% de óxido de zinc, manejando un perfil de temperaturas de 90/120/140/150/160/166/173/178/170, °C. Después de obtener el composite se cortó en una peletizadora. Los composites obtenidos se trataron en una solución de hidróxido de sodio al 10% peso, por 24 h y posteriormente en otra solución de ácido acético al 2% vol. por tres horas este tratamiento se realizó con la finalidad de mejorar la superficie del composite para que pudiera haber una mejor adherencia de la quitosana.

Recubrimiento de los composites con quitosana

Se preparó una solución de quitosana, al 2% peso, disolviéndola en solución de ácido acético al 2% vol., una vez que se formó un gel se colocó 500 g de composites por cada 2.5 L de solución de quitosana. Se dejaron secar por siete días y después se lavaron para retirar los excesos de quitosana, llevándolos a secar nuevamente. Se tomaron micrografías en un microscopio electrónico de barrido (SEM) para observar la quitosana adherida al composite.

Adsorción de cromo (VI)

Se prepararon soluciones de cromo a partir de dicromato de potasio a concentraciones entre 5 y 20 mg/L con un pH cercano a seis. Para las pruebas de adsorción se utilizó una columna de vidrio de 1 pulgada de diámetro, dicha columna se empacó con los composites a diferentes alturas 0.60 y 1.20 m, la solución de cromo entraba a la columna por medio de una bomba dosificadora, con un flujo de 135 ml/min. Se tomaron muestras a distintos intervalos de tiempo hasta llegar a la saturación completa de la columna. Las muestras tomadas fueron analizadas en un equipo de absorción atómica (Varian SpectrAA 220).

Resultados y Discusión

En la figura 1, se muestra las micrografías del composite de fibra de agave y polietileno, a) sin quitosana y b) con quitosana. Pudiéndose observar como se ve modificada la superficie del material cuando está recubierto de quitosana. Se forma una especie de película que cubre la superficie y los poros del composite.

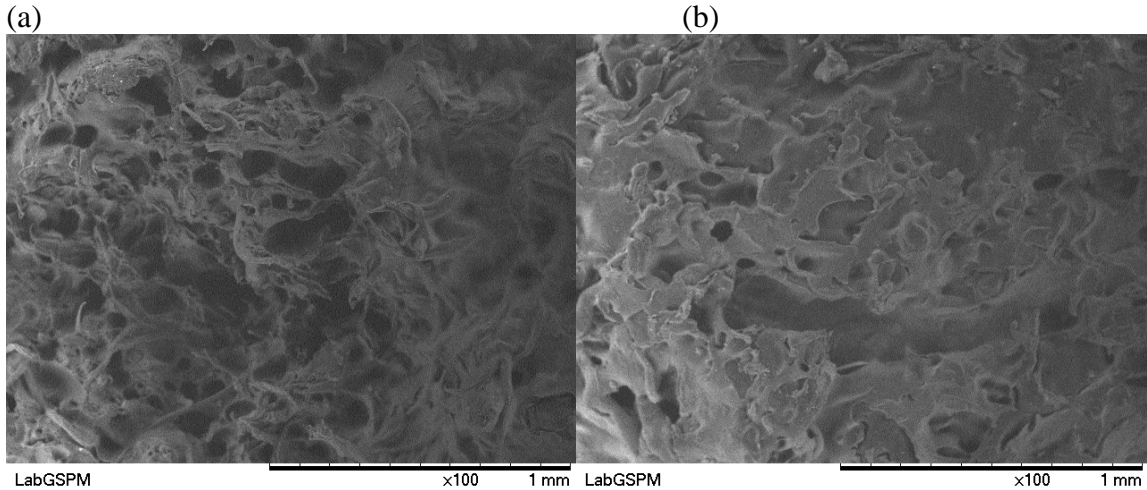


Figura 1. Compuesto de PEAD con Fibra de Agave, a) sin quitosana, b) con quitosana

Las pruebas de adsorción realizadas en la columna empacada fueron utilizadas para calcular la capacidad de adsorción de cromo, que tiene el compuesto. En la figura 2 se puede ver que el tiempo de saturación de la columna cambia con respecto a la concentración. Para una concentración de 10 mg/L la columna comienza a saturarse a los 110 minutos y a una concentración de 18 mg/L alrededor de los 80 minutos. En la figura 3 podemos ver las curvas de saturación las cuales nos indican que los puntos de ruptura para la concentración de 10 mg/L y 18 mg/L están en 90 y 120 minutos respectivamente.

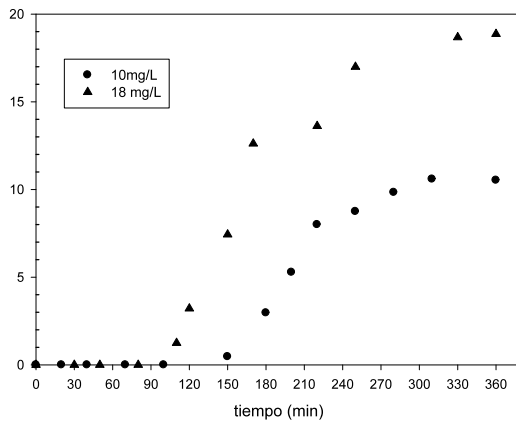


Figura 2. Adsorción de cromo en columna de 1.20 m de altura de empaque

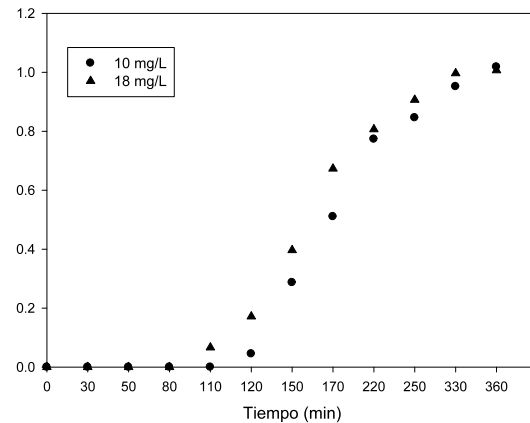


Figura 3. Curva de saturación

A partir de las gráficas de tiempo Vs C/C₀, podemos calcular la cantidad total de cromo que puede ser adsorbida por el composite. Los datos analizados en el equipo de absorción atómica se utilizaron para calcular el grado de saturación de la columna utilizando las siguientes ecuaciones:

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad , \quad t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad , \quad H_L = \frac{t_u}{t_t} H_T$$

$$Gasto = Q(\rho)$$

$$Total\ de\ cromo\ adsorbido = C_0(Gasto)(t_t)$$

Capacidad de saturación = Total de cromo adsorbido (gramos de composite)

t_t= tiempo equivalente a la capacidad utilizable del lecho hasta el tiempo del punto de ruptura

t_u= tiempo equivalente a la capacidad utilizable, o tiempo al cual la concentración del efluente alcanza su máximo nivel permisible.

H_T= longitud total del lecho

H_L=longitud del lecho utilizada hasta el punto de ruptura

Q=flujo (cm³/s)

ρ=densidad (g/cm³)

C₀= concentración inicial (g Cr/1000000 g agua)

En las siguientes tablas podemos ver una comparación de la capacidad de saturación de la columna empacada a dos diferentes alturas y pH's . En la tabla 1 a pH ~8 y tabla 2, pH~6.

Tabla 1 .Saturación a pH ~8

ALTURA DE EMPAQUE	C ₀ mg/L	t(t)	t(b)	t(u)	t(u)/t(t)	H(L), (m)	Gasto g/h	Cromo adsorbido g	capacidad de saturación g Cr/g c	capacidad de saturación mg Cr/g c
0.60 m	10.33	63.8783	45	45	0.7044	0.4226	8100	0.0891	0.0005	0.5094
1.20 m	12.9	120.4995	100	100	0.8298	0.9958	8100	0.2098	0.0005	0.5995

Tabla 2.Saturación a pH ~6

ALTURA DE EMPAQUE	C ₀ mg/L	t(t)	t(b)	t(u)	t(u)/t(t)	H(L), (m)	Gasto g/h	Cromo adsorbido g	capacidad de saturación g Cr/g c	capacidad de saturación mg Cr/g c
0.60 m	17.86	92.0321	40	40	0.4346	0.2608	8100	0.2157	0.0012	1.2328
1.20 m	18.73	171.7708	100	100	0.5822	0.6986	8100	0.4345	0.0012	1.2415

En el tiempo equivalente a la capacidad utilizable del lecho (t_i), se puede ver lo importante que es el pH durante este proceso, se aprecia una gran diferencia en el tiempo para la columna de 0.60 m ya que para una concentración cercana a 10 mg/L con pH 8 este es de 63.8 minutos y para la concentración de 17.86 mg/L a pH 6 es de 92 minutos, comúnmente se esperaría que a mayor concentración este tiempo disminuyera. Sin embargo como el proceso depende del pH el tiempo aumenta al manejar un pH ácido. El mismo caso ocurre con la columna de 1.20 m de altura. Para un pH de 8 se encontró que la capacidad de saturación de la columna está alrededor de 0.5 mg de cromo/ g de composite y para un pH de 6 cerca de 1.2 mg de cromo/ g de composite. Udaybhaskar et al. [6], reportan que a un pH 4 pueden ser removidos 8 mg de cromo/g de quitosana. Al igual que en este caso, Boddu et al.[7], encontraron que la adsorción de cromo por quitosana va relacionada con los pH's, de acuerdo con su estudio la mejor adsorción ocurre a un pH 2. Sin embargo buscando fines prácticos lo óptimo es trabajar en un rango entre cuatro y seis, ellos reportan una adsorción de 20mg de cromo/g de quitosana a pH 6. Cabe mencionar que ellos trabajaron con una columna empacada de composites hechos de quitosana con albumina.

Conclusiones

De acuerdo con los cálculos de capacidad de saturación se encontró que la adsorción de cromo en quitosana es función del pH, hay una mejor adsorción cuando se trabaja con pH ácidos que con pH básico. En nuestro estudio la adsorción es menor porque estamos hablando de composites recubiertos de quitosana lo cual nos indica que es mayor la cantidad de composite que la de quitosana. Sin embargo para remoción de metales pesados es más aplicable ya que la concentración de cromo que se puede encontrar en aguas es muy baja. Este material es una alternativa viable, ya que es un proceso sencillo y económico.

Referencias

1. O.S. Amuda, A.A. Giwa, I.A. Bello, *Biochem. Eng. J.*, 2007, 36, 174.
2. G. X.S. Zhao, J.L. Lee, P.A. Chia, *Langmuir*, 2003, 19, 1977.
3. G.R. Lightsey, *Polym. Sci. Technol.*, 1983, 17, 193.
4. P. Zadorecki, A. J. Mitchell, *Polym. Comp.*, 1989, 1, 69.
5. C. C. Peniche, L. W. Alvarez, M. W. Argüelles, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1987, 46, 1147.
6. P. Udaybhaskar, L. Iyengar, A.V.S. Prabhakara Rao, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1990, 39, 739.
7. V.M. Boddu, K. Abburi, J. L. Talbott, E. D. Smith., *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37, 4449.

SÍNTESIS DEL HIDROGEL QUITOSANO-XANTANA ENTRECruzADO CON ETILENGLICOL DIGLICIDIL ÉTER Y SU CARACTERIZACIÓN MEDIANTE FTIR, FRACCIÓN DE AGUA Y SEM

J.L. García-Rivas^{1,2}, I.D. Mejía-Madera¹, A. Heraz-Segura¹, R. Antonio-Cruz², B. García-Gaitán^{1*}, R. E. Zavala-Arce¹, G. Luna-Bárceñas³, J. Reyes-Gómez⁴ and C. R. Muro-Urista¹

¹Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico S/N, ExRancho La Virgen, Metepec, Edo. de Méx., 52140, México–lgrivas230@yahoo.com.mx, idmejiexp@hotmail.com, hsaldo_07@yahoo.com.mx, beatrizggmx@yahoo.com, zavalaarce@yahoo.com, claudia_muro2000@yahoo.com; ²Instituto Tecnológico de Cd. Madero–rantonio70@yahoo.com; ³CINVESTAV-Qro. – gluna@gro.cinvestav.mx; ⁴Universidad de Colima–reyesgj@uclm.mx

El este trabajo presenta la síntesis de un hidrogel a partir de quitosano (Q) y xantana (X). La relación estequiométrica utilizada de los polisacáridos quitosano y xantana fue de 2:1. La xantana fue entrecruzada en solución acuosa con etilenglicol diglicidil éter (EGDE), la cual posteriormente fue goteada a una solución de quitosano en ácido acético 0.4 M para formar esferas de hidrogel. Posteriormente las esferas fueron también entrecruzadas con EGDE, con esta última reacción se obtuvo finalmente el hidrogel Q-EGDE-X, debido a que la abertura del anillo epóxido del EGDE y la interacción química de los grupos funcionales amino, carboxilo e hidroxilo presentes en los biopolímeros precursores, pueden ocurrir en un medio ácido y básico con temperaturas altas y alrededor de 25 °C, respectivamente. El hidrogel Q-EGDE-X obtenido fue caracterizado mediante: espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) para determinar sus grupos funcionales, la determinación de la fracción de agua y microscopia electrónica de barrido (SEM). Para posteriormente ser evaluado como adsorbente de metales pesados como en soluciones acuosas.

Introducción

Durante muchos años, las aguas superficiales como los ríos, arroyos, lagos y estuarios, se emplearon como vehículo para eliminar toda clase de desechos. Los contaminantes más frecuentes del agua son: materia orgánica, microorganismos, hidrocarburos, desperdicios industriales, *metales pesados*, plaguicidas, productos químicos domésticos y desechos radioactivos. De los contaminantes anteriores, los metales pesados en altas concentraciones son dañinos para el ser humano, la flora y fauna acuática y terrestre. Recientemente y como una respuesta a este problema se han desarrollado procedimientos como la “bioadsorción” que es una propiedad de superficie por la cual ciertos sólidos (de origen biológico) captan con preferencia determinados metales de una solución concentrándolos en su superficie. Uno de los materiales que ya es muy estudiado para este fin es el quitosano que es un polisacárido que se encuentra en estado natural en las paredes celulares de algunos hongos y en los exoesqueletos de crustáceos.

El quitosano es un biomaterial que se ha utilizado para la adsorción de metales pesados como Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Fe(III), Mn(II), Ag(I), este hecho se debe a la capacidad de este polímero de sufrir reacciones de quelación. Una de las desventajas de utilizar este material es que a soluciones con un pH bajo el quitosano sufre cierta disolución. Una forma de evitar la disolución en medio ácido es modificándolo estructural y funcionalmente mediante reacciones químicas de entrecruzamiento.

Las investigaciones de adsorción de metales pesados en quitosano se sustentan en la estructura particular, características fisicoquímicas, estabilidad química, alta reactividad y una alta selectividad resultado de la presencia de grupos químicamente reactivos como los hidroxilo, acetamida o amino que se encuentran en la cadena polimérica. (Chuah *et al.*, 2005; Crini, 2005; Pastor de Abram, 2004). Los polisacáridos como el quitosano y la xantana pueden ser modificados para dar estructuras macromoleculares por medio de reacciones de entrecruzamiento las cuales pueden ocurrir entre los grupos hidroxilo o amino con un agente acoplante para formar redes entrecruzadas insolubles en agua (Crini, 2005).

Sección Experimental

Los reactivos empleados en la síntesis del hidrogel quitosano-xantana entrecruzado con etilenglicol diglicidil éter fueron: *i*) de la marca *Sigma-Aldrich* quitosano (Q) de peso molecular medio, xantana (X) y etilenglicol diglicidil éter (EGDE) 50% de pureza; *ii*) de la marca *J. T. Baker* hidróxido de sodio, acetato de sodio, ácido acético glacial y ácido clorhídrico.

Para la síntesis del hidrogel Q-EGDE-X se prepararon disoluciones de quitosano y xantana al 4% w. El Q se disolvió en ácido acético (CH₃COOH) 0.4 M, mientras que la X fue disuelta en agua destilada, ambas disoluciones se realizaron en parrillas termoagitadoras a 25 °C, 250 rpm y durante 2 h. A la disolución de X se le ajustó el pH a 12 con NaOH 1M para llevar a cabo la reacción de entrecruzamiento con el 2% w de EGDE a 70 °C, durante 3 h, en atmósfera inerte de N₂, con agitación constante de 200 rpm y con un condensador para evitar pérdidas por evaporación, como resultado de esta reacción se obtuvo el producto denominado X-EGDE.

Una vez terminada la reacción de entrecruzamiento, el X-EGDE se dejó enfriar hasta alcanzar 25 °C. El polisacárido entrecruzado se ajustó a pH 4 con HCl 1 M y se goteó con jeringas hipodérmicas de 0.7 mm de diámetro a la disolución de Q, con agitación lenta y a 25°C, formándose así esferas, las cuales se dejaron en agitación constante durante 2 h. Las esferas formadas se lavaron con solución buffer de acetatos (ácido acético-acetato de sodio) hasta alcanzar un pH de 5 en un agitador de orbital con temperatura controlada (Heidolph UNIMAX 1010 – Inkubator 1000) por 15 minutos a 180 rpm y 25°C. Las esferas lavadas se colocaron en una solución amortiguadora de acetatos como medio de reacción en proporción 2:1 para llevar a cabo el entrecruzamiento con 2% w de EGDE, a 25 °C, en atmósfera inerte de N₂, con agitación constante de 200 rpm, durante 3 h y con un condensador para evitar pérdidas por evaporación, como producto de esta reacción se obtuvieron esferas de hidrogel quitosano-xantana entrecruzado con etilenglicol diglicidil éter (Q-EGDE-X).

Para la caracterización mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) una muestra de Q-EGDE-X se secó a 40 °C durante 8 h y se analizó en un espectroscopio Spectrum GX marca Perkin Elmer con ATR, tomándose 16 barridos con una resolución de 4 cm⁻¹.

Para determinar la fracción de agua se tomaron tres muestras de esferas Q-EGDE-X, las cuales estaban almacenadas en agua destilada y se secaron a 40 °C hasta obtener peso constante en una estufa de la marca *Binder*.

Para obtener la morfología del material sintetizado se empleó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL (JSM-6390LV), el cual se encuentra equipado con un mecanismo de alto y bajo vacío, permitiendo el análisis de muestras no deshidratadas. Las imágenes obtenidas por SEM fueron capturadas digitalmente directamente del equipo.

Resultados y Discusión

Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La figura 1 muestra los espectros de infrarrojo del Q, X y el hidrogel Q-EGDE-X. Las bandas características del quitosano se presentan a 3354 cm^{-1} debida a la vibración de tensión del grupo $-OH$, a 3289 cm^{-1} por el movimiento de tensión del grupo $N-H$, en la región de 2911 y 2868 cm^{-1} se presentan la vibraciones de tensión del grupo $C-H$, la banda en 1654 cm^{-1} refiere a una amina primaria y la de 1580 cm^{-1} a una amina secundaria, finalmente la señal del espectro a 1115 cm^{-1} es originada por la vibración de estiramiento asimétrico del puente $C-O-C$.

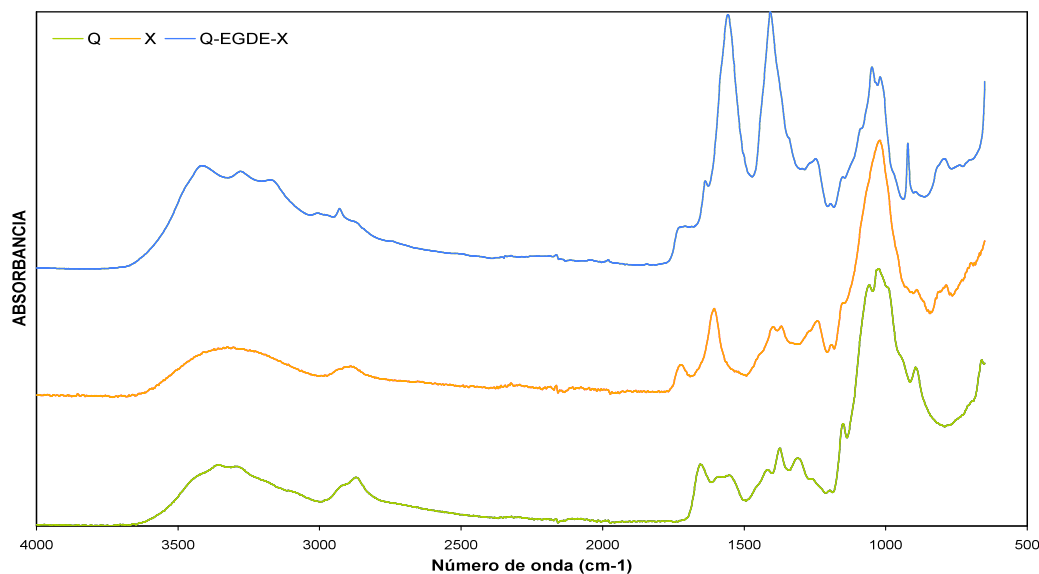


Figura 1. Espectros de infrarrojo del Q (verde), X (naranja) y Q-EGDE-X (azul).

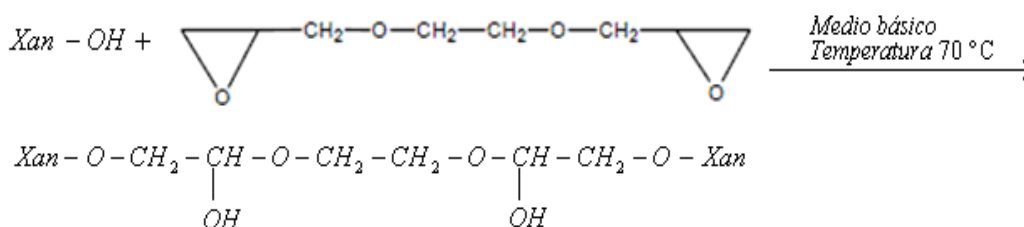
Las bandas características de la xantana son la de 3325 cm^{-1} debida a la vibración del grupo $-OH$, en la región de 2922 a 2888 cm^{-1} se presenta tensión del grupo $C-H$, la señal

presente en 1725 cm^{-1} es debida a las vibraciones de estiramiento de los enlaces $C = O$ y de los grupos $-COOH$, en la región del espectro correspondiente a 1606 cm^{-1} se presenta la vibración de estiramiento del enlace $C = O$ del grupo piruvato, la tensión simétrica de $-COO$ genera la señal en 1395 cm^{-1} , la banda de 1241 cm^{-1} se debe a las vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces $C - O - C$ y en 1020 cm^{-1} son localizadas las vibraciones del estiramiento $C - O - C$ correspondientes a los enlaces de los grupos éter.

El hidrogel Q-EGDE-X presenta la banda de absorción a 3414 cm^{-1} por la tensión del grupo $-OH$, esta banda es más ancha que la del quitosano y xantana debido a la contribución de ambos precursores. En la región de 3164 a 3270 cm^{-1} se presenta tensión del grupo $N - H$ debida a la presencia del quitosano, la señal en 2926 cm^{-1} es debida a la tensión del grupo $C - H$. La interacción física del hidrogel quitosano-xantana (llevada entre la unión de los grupos carboxílicos de la xantana y amino del quitosano) se observa en la banda presente a 1636 cm^{-1} , en 1720 cm^{-1} la complejación del hidrogel quitosano-xantana no afecta los grupos éter y muestra una banda de absorción menor (Dumitriu, *et al.*, 1996).

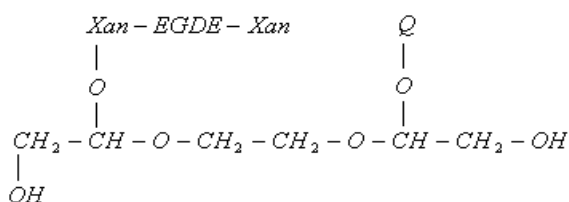
En 1555 cm^{-1} el hidrogel Q-EGDE-X presenta una banda característica de una amina secundaria mayor que la del quitosano debida al posible mecanismo de reacción propuesto a continuación:

1. El entrecruzamiento de la xantana con el EGDE

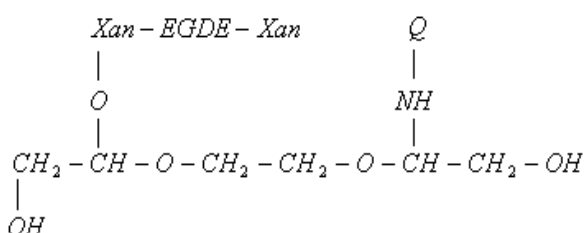


2. El entrecruzamiento de la Xan-EGDE-Xan con el quitosano presenta dos posibles rutas:

a) Reacción con el grupo hidroxilo del quitosano:



b). Reacción con el grupo amino del quitosano:



La banda en 1406 cm^{-1} presenta una absorción más alta debido a la tensión simétrica de $-COO$ principalmente de la xantana aunque el quitosano contribuye con algunas vibraciones de enlace de los grupos hidroxilo.

Las señales que muestran el entrecruzamiento del hidrogel se presentan en 1247 y 1018 cm^{-1} con la presencia de los grupos $C-O-C$. Las bandas que se presentan en 1174 y 1139 cm^{-1} pueden ser asignadas a la presencia de los grupos $C-O-H$. (Vargas *et al.*, 2008). En 1048 cm^{-1} presenta un banda de estiramiento debido a la presencia del $C-O$, está banda de absorción es característica de los éteres presente en el agente entrecruzante (Yurkanis, 2008).

Determinación de la fracción de agua

El porcentaje de agua retenida por el hidrogel Q-EGDE-X de acuerdo al promedio de las tres muestras es de 95.96% . Por el contenido de agua retenida el Q-EGDE-X puede ser clasificado como un hidrogel de alta hidratación de acuerdo con Katime *et al.*, (2004).

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la figura 2 se presenta la micrografía a 300 aumentos de una muestra seca del hidrogel a partir de quitosano y xantana entrecruzado con etilenglicol diglicidil éter (Q-EGDE-X). En la superficie de este material sintetizado es posible observar la presencia de cavidades ligeramente definidas las cuales se encuentran rodeadas de surcos. La presencia de estas cavidades es casi homogénea en toda la superficie.

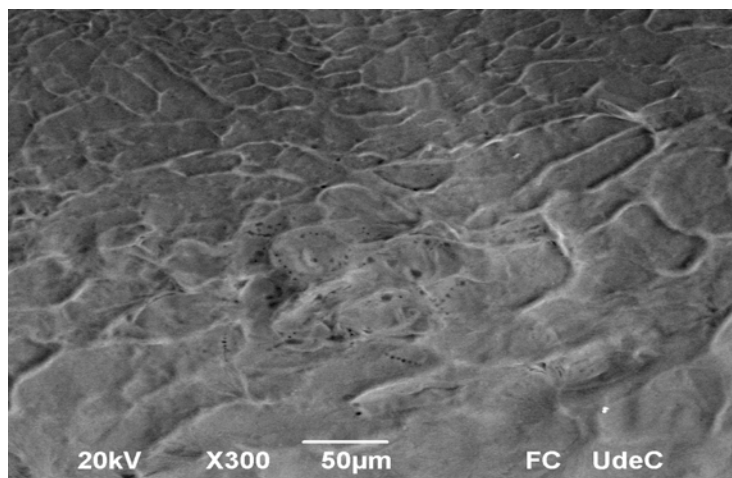


Figura 2. Micrografía del hidrogel Q-EGDE-X seco.

En la figura 3 se presenta la micrografía a 33 aumentos de una esfera de Q-EGDE-X húmeda. En la figura 3a) se aprecia una esfera con morfología homogénea. En la figura 3.b) es posible observar el diámetro de una esfera del hidrogel Q-EGDE-X que es de 2.65 mm .

La figura 4 muestra una micrografía a 300 aumentos del hidrogel Q-EGDE-X que presenta su superficie con cavidades de forma regular en toda la superficie.

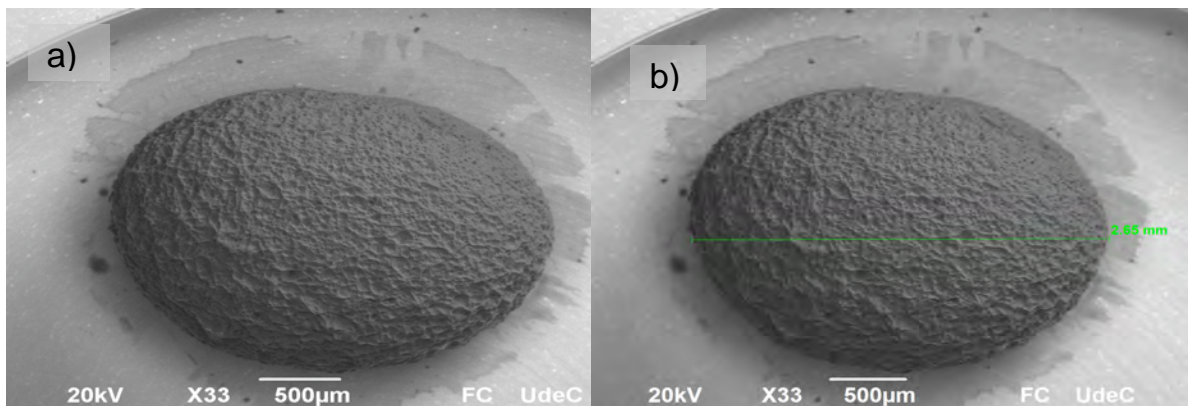


Figura 3. Micrografía de la esfera de Q-EGDE-X húmeda.

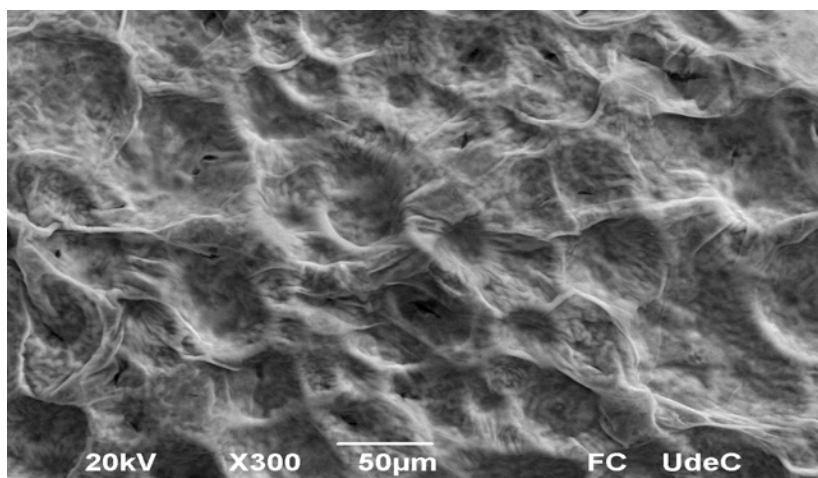


Figura 4. Micrografía de la superficie del hidrogel Q-EGDE-X húmedo.

Conclusiones

En la síntesis del hidrogel Q-EGDE-X, la reacción de entrecruzamiento del quitosano y la xantana con el agente entrecruzante EGDE fue posible porque éste cuenta con grupos funcionales epoxi que tienden a reaccionar con los grupos hidroxilo y amino del Q e hidroxilo de la X. El análisis por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) del material sintetizado confirman la reacción entre el Q, la X y el EGDE debido a la presencia de bandas de absorción características de cada una de las especies y de algunas interacciones químicas establecidas a través del posible mecanismo de reacción, observadas en las bandas de absorción 3414 cm^{-1} para los grupos hidroxilo y en la región de $3164\text{ a }3270\text{ cm}^{-1}$ para los grupos amino. En el análisis realizado por microscopia electrónica de barrido (SEM), se

observó que la superficie del material Q-EGDE-X es homogénea con cavidades de forma regular en toda la superficie. Estas características logran que el material sintetizado cuente con sitios viables para la adsorción de iones metálicos en soluciones acuosas. Por otro lado, el Q-EGDE-X cuenta con una alta capacidad para la retención de agua, esta característica permite que el hidrogel Q-EGDE-X pueda ser utilizado en sistemas acuosos para la adsorción de iones metálicos.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada al C. Heraz Segura, a la Dirección General de Educación Superior Tecnológica (DGEST) por las becas otorgadas al C. Mejía Madera y al M. C. García Rivas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) a través del proyecto No. 61885 por el apoyo económico brindado.

A la M. C. Araceli Mauricio Sánchez del Laboratorio de Polímeros del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV) unidad Querétaro, por los espectros de infrarrojo.

Al Lic. Fís. Darío Pozas Zepeda del Laboratorio de Microscopia Electrónica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Colima, por las micrografías.

A los laboratorios N2 y G del Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica del Instituto Tecnológico de Toluca, por las facilidades prestadas y apoyo para la realización de esta investigación.

Referencias

1. T. G. Chuah; A. Jumariah; I. Azni; S. Katayon and S. Y. Thomas Choong, *Desalination*. 2005, 175, 305.
2. G. Crini, *Progress in Polymer Science*. 2005, 30, 38.
3. S. Dumitriu; F. P. Vidal and E. Chornet, *Hidrogel Based on Polysaccharides*. University of Sherbrooke, Sherbrooke, Quebec, Canada, 1996.
4. I. A. Katime Amashta; O. Katime Trabanca y D. Katime Trabanca, *Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares*. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, 2004.
5. A. Pastor de Abram, *Quitina y Quitosano: obtención, caracterización y aplicaciones*. Resultado del Proyecto CYTED IV.14: Obtención de quitina y quitosano a partir de desechos crustáceos, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, Perú, 2004.
6. P. Yurkanis Bruice, *Química Orgánica*, Prentice Hall, México, 2008.

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE DESCOMPOSICIÓN NO-ISOTÉRMICA DE AZODICARBONAMIDA EN POLIETILENO MEDIANTE UN REÓMETRO CAPILAR

Robledo-Ortiz J.R.¹, Moscoso-Sánchez F.J.¹, López-Bañuelos R.H.¹, Ortega-Gudiño P.¹, Rodrigue D.², R. González-Núñez¹

¹Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara Blvd. Gral. Marcelino García Barragán # 1451, Guadalajara, Jalisco, C.P. 44430, México-jorge.robledo@red.cucei.udg.mx; ² Department of Chemical Engineering, Université Laval, Quebec City, QC, G1K 7P4, Canadá.

Resumen – Se obtuvieron datos cinéticos de la descomposición térmica de azodicarbonamida (ACA) en polietileno mediante un reómetro capilar Rosand Rh-2000. Los datos de presión y tiempo fueron obtenidos en una de las cámaras cilíndricas del reómetro mediante un transductor de presión de 10,000psi. El dado capilar fue reemplazado por un dado sin perforación con el fin de establecer un sistema cerrado. Las pruebas fueron realizadas a distintas temperaturas finales (180, 190, 200 y 210°C) partiendo siempre de una temperatura inicial de 140°C. Se realizaron distintos tipos de pruebas, una prueba con polietileno puro para determinar la presión debida al cambio de densidad del polímero con la temperatura y pruebas de descomposición con mezclas de polietileno y azodicarbonamida con y sin ZnO como catalizador. En todas las pruebas el material se confino mediante uno de los pistones del reómetro a un volumen constate. La presión debida a los gases de la descomposición fue determinada por la diferencia entre la presión debida al cambio de densidad del polímero y la presión de las pruebas con azodicarbonamida. Se calcularon parámetros cinéticos correspondientes a un modelo auto-catalítico.

Introducción

Los espumados de poliolefinas son un desarrollo relativamente reciente en comparación con otros tipos de espumados. El uso de estos materiales poliméricos está muy extendido ya que son resistentes a impactos, flexibles y resistentes a agentes químicos y abrasivos. Se pueden encontrar en productos para el deporte, en aplicaciones militares, en los vehículos, en los aviones y en el hogar. Compresibilidad, aislamiento térmico y una baja densidad son propiedades mejoradas que se tienen en una espuma polimérica en comparación con el polímero original [1].

En general, la estructura de los polímeros espumados se produce por introducción de un agente espumante en la matriz polimérica en procesos por lotes o continuos. Dos tipos de agentes espumantes se pueden utilizar para espumar un polímero: agentes físicos y químicos [2-4]. Los agentes espumados físicos (AEF) proporcionan la expansión debido a cambios en su estado físico. Por otro lado, los agentes espumantes químicos (AEQ) son generalmente polvos, que experimentan una reacción química produciendo gas o una mezcla de gases. Los AEQ tienen dos ventajas importantes: son fáciles de introducir en la composición del polímero (mezclado) y son fácilmente transformados con un equipo ordinario [1,3]. El más popular de los AEQ es la azodicarbonamida (ACA) debido a su alto rendimiento de producción de gas (210-220 cm³ de gas por gramo de producto [3] y la capacidad de adaptar su temperatura de descomposición utilizando catalizadores como sales de metales de transición, especialmente plomo, cadmio y zinc [4, 5].

Existen en la literatura estudios de descomposición de ACA en los cuales se propone que la reacción de descomposición sigue un esquema auto-catalítico [5-9]. En la mayoría de los casos la cinética de descomposición es estudiada por experimentos de DSC sin embargo la técnica está limitada para cuando la concentración de ACA es inferior al 2% [10, 11].

El objetivo de este estudio fue seguir la cinética de descomposición térmica del azodicarbonamida (ACA) en polietileno de alta densidad (PEAD) usando un reómetro capilar. Se determinaron los efectos de la temperatura y el óxido de zinc sobre dicho proceso de descomposición. Una reacción auto-catalítica es el esquema que se utilizó tanto para describir el mecanismo de descomposición térmica del ACA como para la obtención de los parámetros cinéticos.

Experimentación

Materiales

En el presente estudio se utilizaron polietilenos de alta densidad (PEAD) PADMEX 65050 y el agente espumante azodicarbonamida (ACA) de Sigma-Aldrich (EUA). Como catalizador se usó óxido de zinc (ZnO) de Electroquímica S.A. de C.V. (México).

Pruebas de descomposición

En los experimentos se utilizó un reómetro capilar Rosand Rh-2000. Para obtener los datos experimentales de presión (P) en función del tiempo (t) se utilizó una de las cámaras cilíndricas del reómetro la cual cuenta con un transductor de presión de 10,000psi utilizando un dado cerrado. Las pruebas se llevaron a cabo con una temperatura inicial (T_i) de 140°C hasta una temperatura final (T_f) de 180, 190, 200 y 210°C.

Se realizaron pruebas con 20g de PEAD puro para determinar la presión debida al cambio de densidad del material con la temperatura y pruebas de descomposición con mezclas de 20g de PEAD con 0.1g (0.5%) de ACA con y sin 0.02g (0.1%) de ZnO. En todos los casos el material fue confinado a un volumen inicial constante fijando la posición del pistón. La carga del material se realizó a la temperatura inicial (140°C). Con el material dentro de la cámara cilíndrica se activó el proceso de calentamiento del reómetro hasta la temperatura final correspondiente para cada experimento cuya duración fue de aproximadamente de 25 minutos.

La presión ejercida exclusivamente por los gases generados durante la descomposición del ACA se determinó calculando la diferencia entre la presión debida al cambio de densidad del polímero puro y la presión obtenida con la mezclas.

Resultados y Discusión

Se analizó el proceso de calentamiento del reómetro con el fin de determinar el cambio de temperatura dentro de la cámara cilíndrica como una función del tiempo. Los perfiles de temperatura son mostrados en la Figura 1 (izquierda). Como se mencionó en la descripción

experimental la temperatura inicial fue de 140°C la cual es menor que la temperatura de descomposición del ACA (169°C) pero mayor que el punto de fusión del PEAD (124°C). Sin embargo, con el fin de evaluar el efecto de la temperatura en el proceso de espumado solo se consideraron los datos por arriba de la temperatura de descomposición (T_0), tal como se muestra en la Figura 1 (derecha), ya que antes de dicha temperatura no se detectan cambios en la presión. Por otra parte, se calculó un tiempo reducido (t_r) el cual es definido como $(t - t_0)$ donde t_0 es el tiempo en el cual T_0 es alcanzada. Los valores de t_0 para cada temperatura final (T_f) son reportados en la Tabla 1. Es posible observar que t_0 disminuye cuando la temperatura final aumenta (debido a que la velocidad de calentamiento en el equipo es mayor). Por otro lado, el adicionar ZnO como catalizador disminuye la temperatura de descomposición a 163°C lo que se traduce en valores de t_0 más bajos.

Tabla 1. Tiempo inicial para la descomposición del ACA sin ZnO ($T_0 = 169^\circ\text{C}$) y con ZnO (163°C), y parámetros utilizados en la Ecuación (1) para los perfiles de temperatura

T_f (°C)	ΔT^a (°C)	ΔT^b (°C)	p (min^{-1})	q (-)	t_0 (min) sin ZnO	t_0 (min) con ZnO
180	11.5	17.5	0.80	2.15	5.2	4.0
190	21.8	27.8	0.62	1.32	4.8	3.8
200	32.0	38.0	0.51	1.13	4.4	3.7
210	42.0	48.0	0.49	1.56	4.0	3.6

a) $T_0=169^\circ\text{C}$ b) $T_0=163^\circ\text{C}$

Para describir el comportamiento de los perfiles de temperatura se utilizó una ecuación de Chapman de cuatro parámetros:

$$T = T_0 + \Delta T [1 - \exp(-pt_r)]^q \quad (1)$$

donde T_0 es la temperatura a la cual inicia la descomposición (169 °C o 163 °C), ΔT es el incremento total de temperatura dado por $(T_f - T_0)$, y p y q son parámetros empíricos de ajuste. Los parámetros para cada temperatura final están reportados en la Tabla 1. Puede observarse una excelente predicción de los datos experimentales en la Figura 1. En el caso cuando se agregó ZnO los perfiles de temperatura son similares utilizando $T_0=163^\circ\text{C}$.

Para obtener la presión ejercida únicamente por los gases generados durante la descomposición se determinó la diferencia entre la presión debida a los cambios de densidad del PEAD durante el calentamiento (símbolos cerrados en la Figura 2, izquierda) y la presión de las mezclas ACA/PEAD (símbolos abiertos en la Figura 2, izquierda) en el mismo proceso. La diferencia entre los datos de ambas pruebas permite determinar el tiempo (t_0) y la temperatura (T_0) a los cuales inicia la descomposición. De esta manera la Figura 2 (derecha) muestra la presión debida únicamente a la descomposición del ACA. Como es de esperarse la presión de los gases depende de la temperatura final. Este procedimiento permite obtener cambios de presión para concentraciones relativamente bajas de ACA (0.5% en este caso) mientras que en otros estudios se reportan datos para concentraciones entre 2 y 15% de ACA.

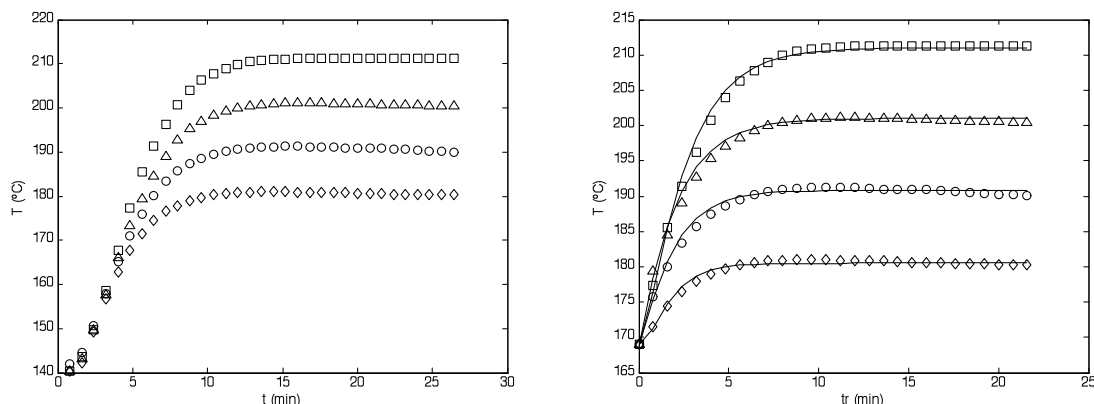


Figura 1. Perfiles de temperatura en el reómetro capilar. Como función del tiempo (izquierda) y como función del tiempo reducido (derecha). Los símbolos son datos experimentales a \diamond : 180°C, \circ : 190°C, Δ : 200°C y \square : 210°C. Las líneas sólidas representan las regresiones basadas en la Ecuación (1).

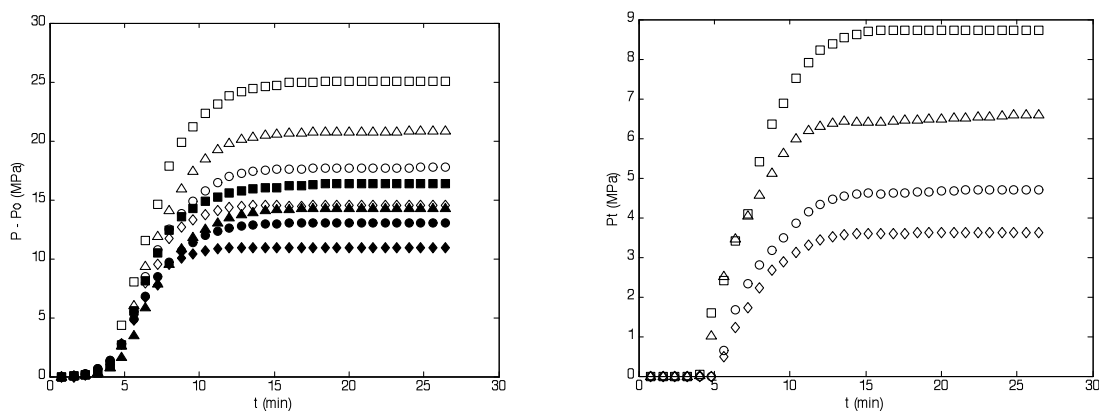


Figura 2. Presión experimental corregida $P - P_0$ para polímero puro (símbolos cerrados) y mezclas ACA/PEAD (símbolos abiertos) (izquierda) y la diferencia entre ambas curvas, P_t (derecha). Los símbolos son datos experimentales a \diamond : 180°C, \circ : 190°C, Δ : 200°C y \square : 210°C.

El grado de avance de la reacción (α) puede ser calculado de acuerdo a la siguiente relación [12, 13]:

$$\alpha = \frac{P_t}{P_f} \tag{2}$$

donde P_t y P_f son las presiones a un tiempo dado y la máxima presión (en el equilibrio) respectivamente.

En general, es aceptado que la reacción de descomposición del ACA sigue un esquema auto-catalítico. El modelo de Kamal [14] ha sido utilizado para describir cinéticas auto-catalíticas de curado y aplicado a la descomposición del ACA [13, 15]. En términos del grado de avance de la reacción es posible escribir la velocidad de reacción como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^n)(1 - \alpha)^m \quad (3)$$

donde n y m son exponentes cinéticos constantes e independientes de la temperatura y $(n + m)$ el orden global de reacción. Los parámetros k_1 y k_2 son las constantes de velocidad de reacción las cuales son función de la temperatura según una relación de Arrhenius como:

$$k_1 = A_1 \exp\left[\frac{-E_{a1}}{RT}\right] \quad (4a)$$

$$k_2 = A_2 \exp\left[\frac{-E_{a2}}{RT}\right] \quad (4b)$$

donde A_i son factores pre-exponenciales, E_{ai} son energías de activación y R es la constante de los gases.

Los parámetros cinéticos A_1 , E_1 , A_2 , E_2 , m y n fueron calculados mediante la regresión de los datos experimentales con el modelo auto-catalítico de Kamal (Ecuación 3) por el método de mínimos cuadrados no-lineales en MATLAB®. Los resultados son mostrados en la Figura 3 donde se aprecia una buena predicción de los datos experimentales utilizando los parámetros reportados en la Tabla 2. Cuando es agregado ZnO, es claro que el tiempo reducido disminuye, siendo este efecto más importante a temperaturas más bajas. Resultados similares han sido reportados previamente [8, 15].

Tabla 2. Parámetros cinéticos calculados en la Ecuación (3).

Mezcla	A_1 (min^{-1})	E_1 (J/mol)	A_2 (min^{-1})	E_2 (J/mol)	m (-)	n (-)
ACA/PEAD	2.22×10^{-2}	604.0	1.41	3700	0.5	1
ACA/ZnO/PEAD	2.35×10^{-1}	604.1	1.16	3700	0.5	1

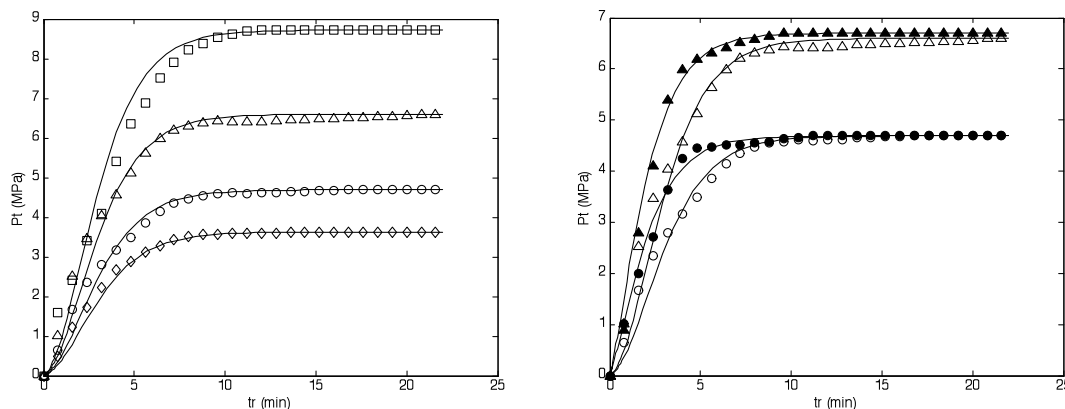


Figura 3. Evolución de la presión como una función del tiempo con ZnO (símbolos cerrados) y sin ZnO (símbolos abiertos). Los símbolos son datos experimentales a \diamond : 180°C, \circ : 190°C, Δ : 200°C y \square : 210°C. Las líneas sólidas representan las regresiones basadas en la Ecuación (4) usando los parámetros reportados en la Tabla 2.

Conclusiones

En el presente trabajo se propuso un método novedoso para caracterizar la cinética de descomposición de la azodicarbonamida en polietileno de alta densidad usando un reómetro capilar bajo condiciones no-isotérmicas. La presión debida a los gases de descomposición pudo ser obtenida mediante la diferencia entre la presión ocasionada por el cambio de densidad del polímero y la presión generada durante el espumado de las mezclas. Para las mezclas ACA/PEAD los datos de presión debida a la descomposición son representados satisfactoriamente utilizando una cinética auto-catalítica de orden "n". Se obtuvo un solo juego de parámetros para el proceso de descomposición independientes de la temperatura. Agregando solo un 0.1% de ZnO como catalizador da como resultado un incremento en la velocidad de reacción de descomposición del ACA ya que disminuye la temperatura de descomposición.

Agradecimientos

Los autores agraden el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo para el desarrollo del presente estudio (CONACyT proyecto # 57894).

Referencias

1. D. Klemper, V. Sendijarevic, Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology, Hanser Publishers, 2004.
2. C. Vachon, Research on alternative blowing agents in thermoplastic foam processing in Thermoplastic Foam Processing: Principles and Development. Edited by R. Gendron, CRC Press, 2005.
3. L.R. Heck; *J. Vinyl Add. Tech.* 1998, 4, 113.
4. H. Hurnik, Chemical blowing agents in Plastics Additives Handbook. Edited by H. Zweifel, Hanser publishers, 2001.
5. H.A.S. Jaafar, G.L.A. Sims; *J. Cell. Plast.* 1994, 30, 175.
6. N.S. Ramesh, N. Malwitz in Proceedings of ANTEC, Atlanta, 1998, 893-900.
7. G.L.A. Sims, W. Sirithongtaworn W; *Cell. Polym.* 1997, 14, 271.
8. I.G. Lévai, Zs. Nytrai, G. Meszlényi; *ACH- Models in Chemistry.* 1999, 136, 245.
9. J.A. Reyes-Labarta, M.M. Olaya, A. Marcilla; *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 102, 2015.
10. J.A. Reyes-Labarta, A. Marcilla; *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 107, 339.
11. E.B. Harris; *J. Cell. Plast.* 1965, 1, 296.
12. B.Q. Wang, Z.L. Peng, Y. Zhang, Y.X. Zhang; *Plast. Rubb. Comp.* 2006, 35, 360.
13. A.J. Cedeño, H. Vázquez-Torres; *Polym. Int.* 2005, 54, 1141.
14. M.R. Kamal; *Polym. Eng. Sci.* 1974, 74, 231.
15. H.J. Tai, J.B. Wang; *J. Cell. Plast.* 1997, 33, 304.

COMPOSITES ESPUMADOS PRODUCIDOS A PARTIR DE MATERIALES DE DESECHO COMO SOPORTE DE BIOMASA PARA APLICACIONES AMBIENTALES

Robledo-Ortiz J.R.¹, Ramírez-Arreola D.E.¹, Gómez C.¹, González-Reynoso O.¹, Ramos-Quirarte J.², R. González-Núñez¹

¹Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara Blvd. Gral. Marcelino García Barragán # 1451, Guadalajara, Jalisco, C.P. 44430, México-jorge.robledo@red.cucei.udg.mx;²Departamento de Madera, Celulosa y Papel, Universidad de Guadalajara

Resumen – En este trabajo se presenta como una alternativa de aplicación el uso de materiales compuestos obtenidos de materiales de desecho (polímeros y fibra de agave) como soporte para inmovilización de microorganismos. Para este fin, fueron extruidos composites espumados de fibra de agave y polietileno reciclado para posteriormente adherir bacterias en su superficie. Se estudió el desarrollo de biopelículas en la superficie de los composites mediante microscopia SEM y espectroscopia FTIR-ATR. Los composites con bacteria adherida fueron utilizados para degradar compuestos orgánicos, específicamente benceno y tolueno, en experimentos por lotes para obtener datos cinéticos experimentales de biodegradación, los cuales fueron modelados aplicando la ecuación de Monod.

Introducción

La contaminación debida a productos desechados es un problema que ha tomado una gran importancia en los últimos años. Los desechos de polímeros sintéticos no biodegradables permanecen en el medio ambiente casi indefinidamente [1]. Por otra parte, un desecho importante de la industria tequilera es la enorme cantidad de fibra generada después del proceso de extracción del jugo de agave. Una opción para el reciclado de polímeros y fibras surge de la mezcla de estos para producir materiales compuestos también conocidos como composites [2]. Actualmente la aplicación más común de los composites es en la fabricación de materiales para la industria de la construcción como pisos, puertas, marcos de ventanas, entre otros. Como una alternativa a estas aplicaciones, en este trabajo se propone utilizar los composites como un soporte para la inmovilización de microorganismos aprovechando la capacidad de algunos de ellos para formar biopelículas sobre ciertas superficies, por ejemplo materiales que contienen celulosa [3]. En la actualidad, la aplicación de sistemas con bacterias y enzimas inmovilizadas ha tomado una gran relevancia debido que comparados con los sistemas en suspensión los sistemas inmovilizados ofrecen ventajas como una separación más sencilla, una gran flexibilidad en la operación, mayor densidad celular y mayores velocidades de reacción por unidad de volumen de reactor [4].

En este sentido, el objetivo del presente trabajo es estudiar la degradación de benceno y tolueno por *Pseudomona putida* F1 inmovilizada en composites espumados preparados con materiales residuales.

Experimentación

Microorganismo y medio de cultivo

El microorganismo usado en este trabajo fue *Pseudomona putida* F1 (ATCC 700007), la cual fue activada en medio nutritivo (Difco 0003) y almacenada en solución de glicerol al 20 % a -20°C . El medio de cultivo utilizado fue el reportado por Rochex et al., [3]. La fuente de carbono durante los experimentos de degradación fueron tolueno (HPLC, Fisher, Fair Lawn, NJ, USA) y benceno (HPLC, Sigma, St. Louis, MO, USA).

Preparación del composite

Los materiales usados para producir los composites fueron polietileno de alta densidad reciclado (PEAD), fibras *Agave Tequilana* Weber var. Azul, obtenidas de una compañía Tequilera local y azodicarbonamida (ACA) como agente espumante (Sigma-Aldrich, USA). Las fibras de agave fueron lavadas y tratadas químicamente (digestión) con una solución del NaOH al 20% (en peso) y una temperatura de 170°C durante 90 minutos para eliminar la lignina presente en las fibras. Posteriormente la extrusión de los composites se llevó a cabo en un extrusor mono-husillo Haake Rheomex 254 controlado por una unidad Haake Rheocord 9000. Una cantidad de 0.5% de ACA (en peso) fue agregada a una mezcla de 30% fibras de agave y 70% de polímero reciclado. La mezcla fue extruida a una velocidad de 30 rpm y un perfil de temperatura $150/160/170/180^{\circ}\text{C}$ utilizando un dado circular para obtener hilos. Después de la extrusión, los hilos de composite fueron cortados para formar granza (pellets).

FTIR-ATR análisis y observaciones en SEM

Para las observaciones en SEM los pellets de composite con bacteria adherida fueron lavados tres veces con una solución 10 mM de NaCl para remover células no adheridas. Posteriormente fueron observados en un microscopio electrónico de barrido Tabletop TM-1000 Hitachi. Para las pruebas de FTIR el equipo utilizado fue un Perkin-Elmer Spectrum 100 FTIR con un accesorio Universal ATR. Este equipo funciona en el espectro medio visible, los análisis comprendieron longitudes de onda desde 4000 a 650 cm^{-1} .

Experimentos de degradación de benceno y tolueno

Se realizaron experimentos de degradación de tolueno y benceno utilizando *P. putida* F1 en suspensión e inmovilizada en los composites espumados. Para este fin, se inocularon 0.15 mg de bacteria o bien 1g de composite con 0.15 mg de bacteria adherida (previamente adaptada en benceno o tolueno) en viales de 125 mL cerrados con una válvula Mininert con teflón que permite toma de muestra con jeringa los cuales contenían 50 mL de medio de cultivo. Posteriormente se agregó la cantidad necesaria de compuesto aromático para obtener soluciones de concentración inicial igual a 30, 60 y 90 mg/L. La concentración residual de compuesto orgánico fue determinada mediante un cromatógrafo de gases Agilent 6890N acoplado a un detector de masas Agilent 5973. La inyección de la muestra se realizó mediante un equipo de purga y trampa Tekmar Dorman.

Resultados y Discusión

Observaciones en SEM y análisis FTIR-ATR de biopelículas desarrolladas en compuestos orgánicos

Se realizaron análisis de FTIR-ATR y se tomaron micrografías mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con el propósito de observar el desarrollo de la biopelícula sobre el composite. La Figura 1 muestra los espectros obtenidos para el composite, a cero, tres, cinco y siete días de formación de la biopelícula. En el día cero, el pico a 3400 cm^{-1} el cual es típico de los grupos hidroxilo de la celulosa (O-H) es observado. Un pico a 1734 cm^{-1} correspondiente a grupos carbonilo (C=O) debidos a la lignina no está presente, lo que confirma el proceso de digestión. Los picos observados en el rango de $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ son asociados a la estructura del anillo de glucopiranososa que es la unidad de repetición de la celulosa. El espectro también muestra bandas correspondientes al polietileno a 2912 y 2848 cm^{-1} las cuales se relacionan con el grupo $-\text{CH}_2-$ y, la señal a 1460 cm^{-1} es debida a las largas cadenas de este polímero.

Después del día cero, el espectro comienza a reflejar la presencia de macromoléculas que constituyen la biopelícula como polisacáridos, proteínas, lípidos y agua. Las señales debidas a los grupos amida I y amida II ($1650 - 1540\text{ cm}^{-1}$) que se asocian a las proteínas y el pico relacionado con el agua cuya señal es debida a los grupos hidróxilo ($3200 - 3600\text{ cm}^{-1}$) claramente aumentan durante el crecimiento de la biopelícula tal como puede ser observado en los espectros correspondientes a los 3, 5 y 7 días. En el caso de los polisacáridos ($1200 - 900\text{ cm}^{-1}$) y lípidos ($2850 - 2970\text{ cm}^{-1}$) sus señales no son claras debido a la interferencia generada por las señales típicas del polietileno y de la celulosa de la fibra del agave. Hadjiev et al., [5] utilizaron la técnica de FTIR-ATR para analizar la formación de biopelículas sobre diversos soportes poliméricos obteniendo resultados similares.

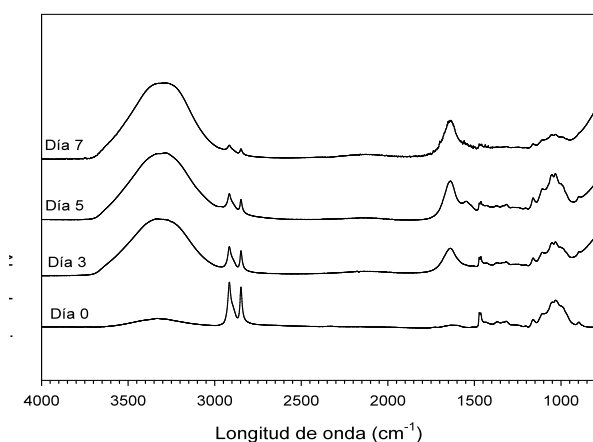


Figura 1. Espectro FTIR-ATR del composite (día 0) y para diferentes periodos de tiempo de crecimiento de biopelícula (3, 5 y 7 días).

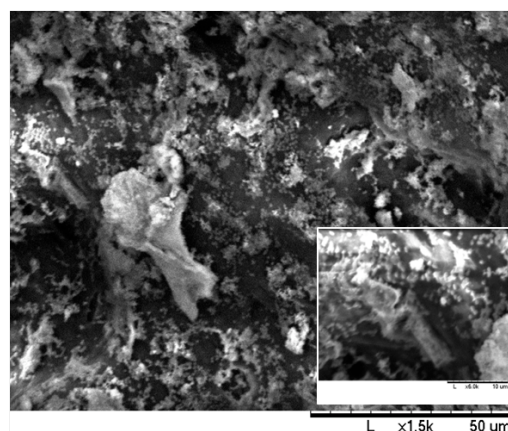


Figura 2. Micrografía SEM de una biopelícula con tres días de crecimiento.

Una micrografía de SEM que corresponde a una biopelícula con tres días de desarrollo utilizando benceno como fuente de carbono se muestra en la Figura 2. Es posible observar que las bacterias están adheridas sobre la superficie del composite. Para dicho tercer día de crecimiento, las bacterias han cubierto la mayor parte de la superficie disponible permitiendo la formación de la biopelícula. El composite ofrece una superficie áspera favorable a la adherencia bacteriana. En este sentido, a partir de los espectros de FTIR-ATR y las micrografías SEM, es obvio que la *P. putida* F1 puede desarrollar biopelículas después de adherirse naturalmente a la superficie de los composites mientras la degradación de los compuestos aromáticos se lleva a cabo.

Degradación de tolueno y benceno con bacterias en suspensión e inmovilizadas en composite

El tolueno fue consumido por completo aproximadamente en nueve horas para una concentración inicial (S_0) de 60 mg/L (Figura 3). Este tiempo para el consumo total de compuesto orgánico está de acuerdo a los tiempos mencionados en la literatura [6-8].

Como se esperaba, se observa que debido al periodo de adaptación previo, el proceso de degradación comienza a partir del inicio del experimento. También, se observa que el proceso de degradación es inicialmente más rápido en el sistema suspendido que el sistema inmovilizado, sin embargo, después de un periodo de tiempo, la velocidad de degradación en el sistema inmovilizado se incrementa. Este fenómeno puede ser debido al efecto de la limitación de la transferencia masa en la biopelícula, efecto que ha sido reportado como una condición importante en los sistemas de microorganismos inmovilizados [8,9]. Particularmente, para el tolueno, no se observó una variación significativa en el periodo total del proceso de degradación entre las células inmovilizadas y las células libres.

Para una concentración inicial (S_0) de benceno de 60mg/L, con bacterias libres, el tiempo de degradación fue de aproximadamente 11 horas mientras que para las bacterias inmovilizadas fue de ocho horas (Figura 4). Una vez más, un efecto debido a limitación en la transferencia de masa se presenta al inicio del experimento como ocurrió durante la degradación de tolueno. Por otra parte, es posible observar que la velocidad de degradación disminuye cerca de las seis y siete horas para el sistema de bacterias en suspensión.

Este comportamiento puede ser explicado a partir de la ruta metabólica seguida por la *P. putida* F1 durante la degradación. Dicha ruta metabólica ha sido estudiada previamente por Yu et al., [6] y Reardon et al., [7] quienes señalan que se divide en dos etapas principales. En la primera etapa, se tiene la producción de catecol, 3-metil catecol y 3, 4-dimetil catecol a partir de la oxidación de benceno, tolueno y o-xileno respectivamente mientras que en la segunda etapa el catecol y el 3-metil catecol son completamente mineralizados a CO_2 y H_2O a través del ciclo del ácido cítrico.

Muñoz et al., [11] estudiaron el efecto de la acumulación de catecol durante la degradación de benceno por *P. putida* F1, sus resultados muestran que la velocidad de producción de catecol incrementa con la concentración inicial de benceno y que el catecol inhibe las dos etapas principales de la ruta metabólica, la conversión de benceno a catecol y su posterior

mineralización. Nuestros experimentos de degradación a altas concentraciones de benceno con células libres sugieren que este efecto de inhibición está presente, lo que no ocurre a bajas concentraciones debido a que la cantidad de catecol es menor. Sin embargo, para el sistema inmovilizado los resultados no muestran esta inhibición por catecol, ya que no se observa un decaimiento en la velocidad de degradación. Chen et al., [9] degradaron tricloroetileno (TCE) con *Pseudomonas putida* en suspensión e inmovilizadas en camas de quitosan observando que los cultivos inmovilizados toleraban mayores concentraciones de TCE que los cultivos en suspensión. Parameswarappa et al., [4] reportaron que *Pseudomonas fluorescens*-CS2 inmovilizadas eran capaces de adaptarse a concentraciones más altas durante la degradación de etil-benceno. Dwyer et al., [12] establecieron que existe una protección contra la inhibición por sustrato cuando los microorganismos se encuentran inmovilizados.

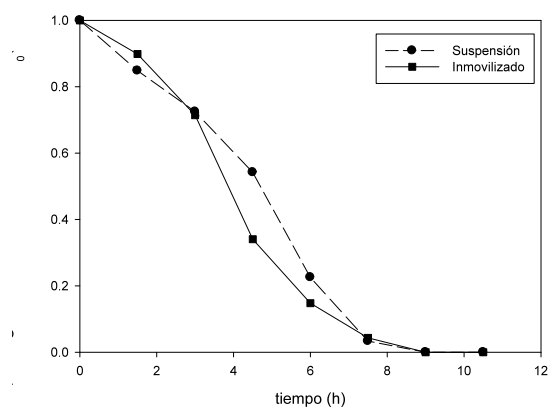


Figura 3. Proceso de degradación de tolueno para una concentración inicial de 60 mg/L con *P. putida* F1 en suspensión e inmovilizada.

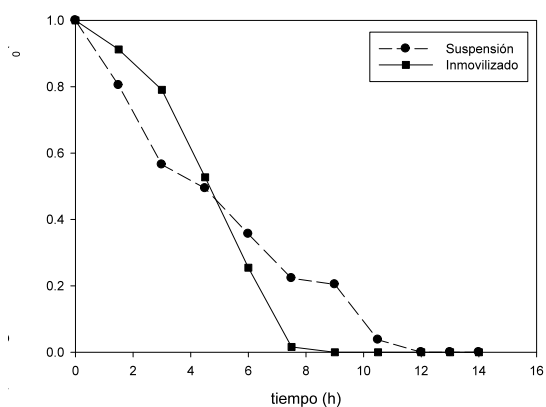


Figura 4. Proceso de degradación de benceno para una concentración inicial de 60 mg/L con *P. putida* F1 en suspensión e inmovilizada.

La cinética de degradación de benceno y tolueno fue modelada mediante la ecuación de Monod. Para tolueno, se obtuvieron valores cinéticos de $K_s = 10.80$ mg/L, $\mu_{max} = 0.58$ h⁻¹ ($k = 0.96$ h⁻¹) y un rendimiento igual a 0.60 ± 0.14 . En el caso de benceno, los valores cinéticos de K_s y $Y_{X/S}$ fueron 10.11 mg/L y 0.60 ± 0.08 respectivamente y una $\mu_{max} = 0.50$ h⁻¹ ($k = 0.84$ h⁻¹). Rüegg et al., [13] reportaron una velocidad máxima específica de crecimiento (μ_{max}) de 0.27 h⁻¹ y 0.23 h⁻¹ para la biodegradación tolueno y benceno respectivamente, mientras que Duetz et al., [14] obtuvieron una μ_{max} de 0.38 h⁻¹ usando tolueno como fuente de carbono. Datos experimentales y las predicciones con el modelo de Monod son graficados en la Figura 5 usando los parámetros reportados. Los resultados muestran que el modelo de Monod genera una buena predicción de la concentración residual durante la degradación de tolueno y benceno. Es importante señalar que los valores encontrados de k y K_s fueron constantes para todos los experimentos llevados a cabo a distintas concentraciones iniciales de compuesto orgánico.

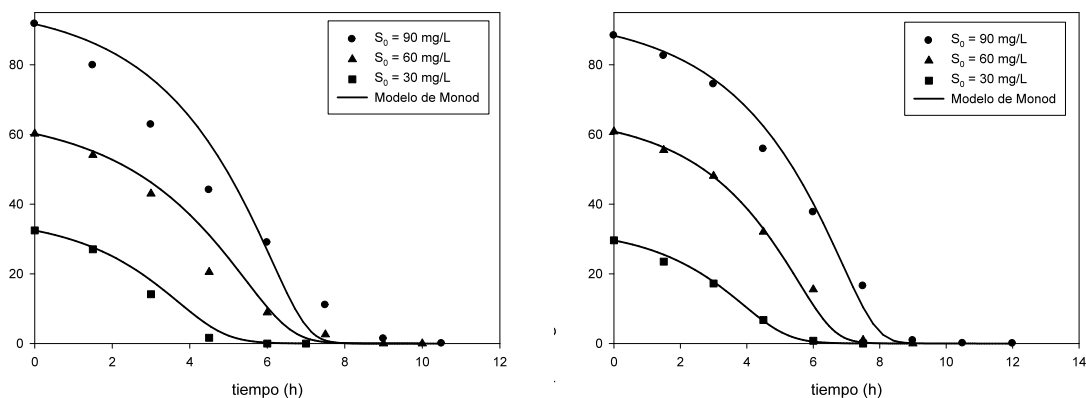


Figura 5. Datos experimentales y la simulación con el modelo de Monod para la degradación de tolueno y benceno con *P. putida* F1 inmovilizada.

Conclusiones

Las pruebas de FTIR-ATR y el análisis de las micrografías de SEM, confirman que la bacteria *P. putida* F1 puede adherirse a la superficie de los composites y desarrollar biopelículas utilizando como fuente de carbono compuestos orgánicos. Es claro el potencial para la aplicación en la ingeniería ambiental de los composites preparados. Son evidentes los beneficios que ofrece el sistema: reciclado de polímeros, disposición de fibras de desecho y, por supuesto, su aplicación como soporte para microorganismos para la remediación de compuestos orgánicos.

Referencias

1. J. Friedrich; P. Zalar; M. Mohorčič; U. Klun; A., Kržan.; *Chemosphere*. 2007, 67, 2089.
2. D.N. Saheb; J.P. Jog; *Adv. Polymer. Tech.* 1999, 18, 351.
3. A. Rochex; D. Lecouturier; I. Pezron; J.M. Lebeault; *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2004, 65, 727.
4. S. Parameswarappa; C. Karigar; M. Nagenahalli; *Biodegradation*. 2008, 19, 137.
5. D. Hadjiev; D. Dimitrov; M. Martinov; O. Sire; *Enzym. Microb. Technol.* 2007, 40, 840.
6. K.F. Reardon; D.C. Mosteller; J.D. Bull Rogers; *Biotechnol. Bioengin.* 2000, 69, 385.
7. H. Yu; B. Kim; B.E. Rittmann; *Biodegradation*. 2001, 12, 455.
8. T. Abuhamed; E. Bayraktar; T. Mehmetoglu; U. Mehmetoglu; *Process Biochem.* 2004, 39, 983.
9. Y.M. Che; T.F. Lin; C. Huang; J.C. Lin; F.M. Hsieh; *J. Hazard. Mater.* 2007, 148, 660.
10. T.P. Chung; H.Y. Tseng; R.S. Juang; *Process Biochem.* 2003, 38, 1497.
11. R. Muñoz; L.F. Díaz; S. Bordel; S. Villaverde; *Chemosphere*. 2007, 68, 244.

12. D.F. Dwyer; M.L. Krumme; S.A. Boyd; J.M. Tiedjel; *Appl. Environ. Microbiol.* 1986, 52, 345.
13. I. Rüegg; T. Hafner; M. Bucheli-Witschel; T. Egli; *Eng. Life Sci.* 2007, 7, 331.
14. W.A. Duetz; S. Marques; C. Dejong; J.L. Ramos; J. Vanandel; *J. Bacteriol.* 1994, 176, 2354.

ADSORPTION OF CD(II) AND CU(II) USING A RECYCLED COMPOSITE COATED WITH CHITOSAN

M. Vázquez-Lepe,¹ C. Gómez,¹ S. Gómez-Salazar,¹ D. Rodrigue,² R. González-Núñez,¹
J.G. Luna-Barcenas,³ P.G. Mani-González,³ A. Herrera-Gomez³

¹Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Jalisco, 44430, México

²Department of Chemical Engineering, Université Laval, Quebec City, QC, G1V 0A6, Canadá

³Centro de Investigación y Estudios Avanzados IPN, Unidad Querétaro, Querétaro, 76230, México

Composites of post-consumer high density polyethylene (HDPE) with agave fibre were prepared by single screw extrusion using azodicarbonamide (ACA) as foaming agent to increase surface area and then coated with chitosan. A chemical pre-treatment was applied to the composite to enhance chitosan gel compatibility. The adsorption capacity of the composite coated with chitosan (CCC) was evaluated for Cd(II) and Cu(II) solutions. The coated composites were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Attenuated Total Reflectance Infrared Spectroscopy (ATR-IR) and X-ray Photoelectric Spectroscopy (XPS). Atomic Absorption Spectroscopy (AA) was used to measure metal uptake in batch studies. The results of this study demonstrate the composite's ability to immobilize chitosan on its surface and its capacity to adsorb metal ions. The equilibrium isotherms for Cd(II) and Cu(II) adsorption on CCC material were described by the Langmuir model. This material represents an attractive low cost recycled material to adsorb metal ions from polluted waters.

Key words: composites; chitosan; adsorption; recycled materials; heavy metals.

Introduction

The removal of heavy metals from wastewaters is an important industrial challenge as well as of concern to human health. Several solid adsorbents have been proposed for the removal of heavy metals from aqueous streams, e.g. ion-exchange resins, membrane filters, metal hydroxide, activated carbons, and porous polymer beads. However, the synthesis and application of these materials present economical disadvantages.^{1,2}

In order to overcome the above mentioned limitations, natural fibres or biopolymers are used to adsorb metals from wastewaters. Among biopolymers, chitin and chitosan are used for metal ions recovery due to their excellent metal chelating properties.^{2,3,5} Several research works have reported chitosan-metal complexation from wastewaters.³⁻⁵ There have been several attempts to overcome the manipulation problems of chitosan when applied in metal ion removal from aqueous streams. These included coating chitosan on different rigid supports used as an affinity matrix.

In view of our interest in obtaining new materials with some of the characteristics above mentioned, the present study aims to prepare a composite made from recycled materials, foamed with azodicarbonamide (ACA) and used as chitosan support for removal of Cd(II) and Cu(II) ions. The chitosan-coated composite was characterized by SEM, ATR-IR and XPS techniques. Equilibrium adsorption isotherms were obtained in batch mode to determine metal maximum uptake and the data were fitted to a Langmuir-type adsorption isotherm equation.

Experiment

Materials

Agave fibres were residues from tequila production industries (Jalisco, Mexico). High-density polyethylene (HDPE) from scrapped milk. Both agave fibres and HDPE were washed, dried and milled before processing. Azodicarbonamide (ACA) at 0.5% wt was used as the chemical blowing agent to produce foams in the composite. Industrial grade powder chitosan with an average particle size of 173 μm and 95% deacetylation was used. Two stock solutions were prepared by dissolving CdO and CuO respectively.

Composite Preparation

The Agave fibres were subjected to a treatment to eliminate dust and sugar remaining.⁶ The fibres were compounded with recycled HDPE in a single screw extruder (Haake Rheomex 254). The temperature profile in the extruder was 150, 160, 175 and 170°C, with a screw speed of 20 rpm. The composite formulation was set at 30% wt of fibre and 70% wt HDPE with 0.5% wt of ACA. After extrusion, the material was pelletized. The pellets of the composite *C* were subjected to a chemical treatment to incorporate chitosan. The composite coated with chitosan was washed with distilled water and dried at 60°C prior to use.

Composite characterization

Surface morphology of the *CCC* was studied via Scanning Electron Microscopy (SEM, TM-1000 Hitachi Tabletop Microscope). Composites were characterized using Attenuated Total Reflectance Infrared Spectroscopy (ATR-IR, Perkin-Elmer, SpectrumTM GX, 2000).

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

XPS data were obtained using a ThermoElectron instrument with a XPS110 electron analyzer employing non-monochromatic Mg X-rays ($h\nu=1253.6$ eV) at 15W with an electron take-off angle of 90°. The calibration of the binding energy of the spectra was performed with the C 1s peak of the carbon. The XPS peaks were decomposed into subcomponents using AAnalyzer[®] v1.07. Spectra were measured on pure composite (*C*), chitosan-coated composite (*CCC*) and chitosan-coated composite with metal.

Equilibrium Adsorption Experiments

The adsorption equilibrium experiments were conducted in batch mode. Initial solutions were prepared at several different metal concentrations and fixed pH (7.0 for cadmium and 6.0 for copper). The pH was adjusted with NaOH or HNO₃. Adsorption experiments were carried out by contacting 1g of *CCC* with 10 mL each of metal solution at 298 K. Initial and final pH was measured and the solutions were analyzed for metal concentration with an Atomic Absorption Spectrophotometer. The amount of metal adsorbed was calculated by:

$$q = \frac{V}{w} [C_o - C_{eq}] \quad (1)$$

where q is the amount of metal adsorbed (mg/g), C_o and C_{eq} are the metal concentrations in the initial and final solutions (mg/L), respectively, V (L) is the volume of solution containing the metal ions and w (g) is the weight of composite or the chitosan films. Composite samples after contact with copper and cadmium ion solutions were identified as *CCC-Cu* and *CCC-Cd*, respectively.

Results and Discussion

Chemical treatment of composite surface

The coating step was applied immediately after the pellets were removed from the acetic acid, otherwise the surface charges might be lost over time. Figure 1 shows micrographs of the composite without (Figure 1a) and with (Figure 1b) chitosan. Chitosan incorporation is mainly due to surface modifications during chemical treatment. In addition, it is possible that the exposure of agave fibres (in addition to the cavities obtained during foam processing) resulted in an irregular surface. The amount of chitosan coating the composite was calculated by weight difference, indicated an incorporation value of 3.0 ± 0.3 %wt.

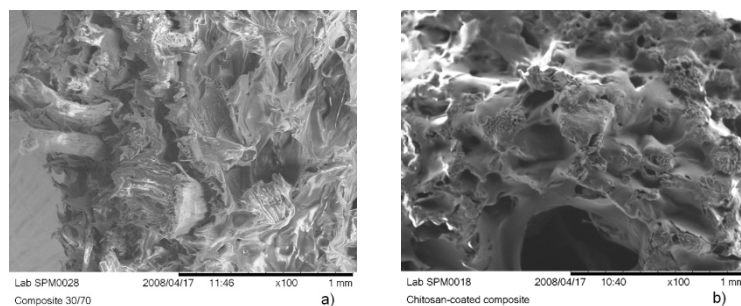


Figure 1. Micrographs of a) composite (C) and b) chitosan-coated composite (CCC).

XPS Analysis

The composites were studied by XPS to investigate the interaction between the metal and surface functional groups. Figure 2 shows the wide scan XPS spectra for composite C (Figure 2a), chitosan-coated composite CCC (Figure 2b) and chitosan-coated composite with cadmium adsorbed (Figure 2c). The presence of N 1s in Figure 2b corresponds to the amino group of chitosan in agreement with the molecular structure. Figure 2c shows the characteristic of Cd 3d peak at around 400 eV. In the case of CCC-Cu (Figure 3), shows the corresponding peak positions of carbon, oxygen, nitrogen and metal loaded present in CCC, similar to those in Figure 2.

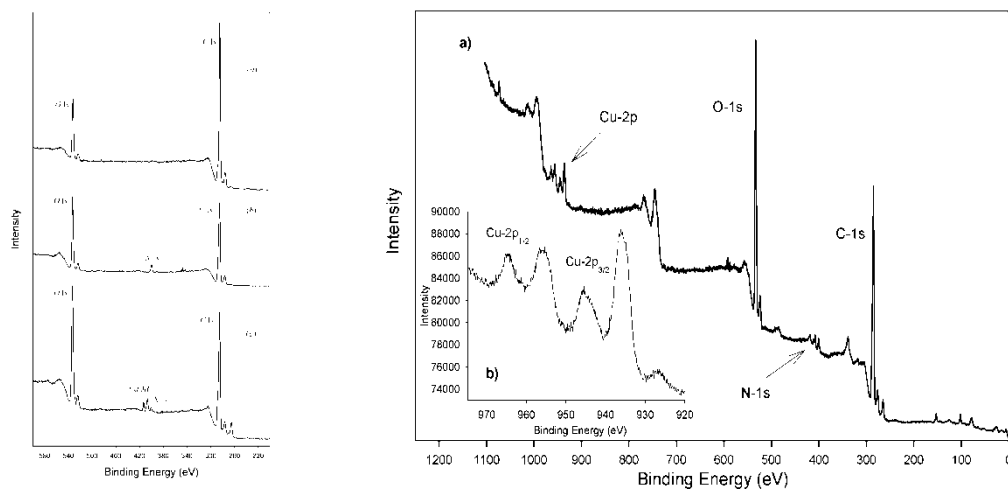


Figure 2. XPS wide scan spectra of: a) composite C, b) chitosan-coated composite CCC, and c) chitosan-coated composite with cadmium adsorbed CCC-Cd.

Figure 3. XPS wide scan spectra of a) chitosan-coated composite with copper adsorbed CCC-Cu, b) Cu 2p.

The fingerprints of divalent copper (Cu(II)) in the Cu-2p spectrum are also observed in Figure 3b as a doublet with peaks at 936 eV and 956 eV which correspond to Cu 2p_{3/2} and Cu 2p_{1/2}, respectively. The presence of these two additional satellite bands in the region of 949-941 and 968-961 eV occurs when the electronic configuration is unsaturated, indicating the presence of Cu(II) in the layers close to the surface.⁷ Our results are in agreement with other works from the literature where similar findings on copper sorption by chitosan are reported.⁸ In summary, our XPS results suggest that both cadmium and copper ions interact with the composite CCC, mainly through amine groups from chitosan and to a lesser extent, through OH groups from chitosan and/or the cellulose fiber.

Results of metals uptake by composite

The Langmuir adsorption isotherm represented by the linearized equation (2)⁹:

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{q_{max} b} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad (2)$$

where q is the solid phase metal concentration (mg/g), C_{eq} is the aqueous phase metal concentration at equilibrium (mg L⁻¹), q_{max} is the maximum uptake of metal (mg/g) and b is a coefficient related to the strength of adsorption, $b=k_a k_d^{-1}$ (k_a is the rate constant of adsorption, k_d is the rate constant of desorption). The results of fitted data are shown in Figure 4, Table 1 presents the parameters of Equation (2).

Table 1. Parameters of the Langmuir adsorption isotherm at 298 K.

Metal ion	Material	b (L/mg)	q_{max} (mg/g CCC)	q_{max} (mg/g Chitosan)	R ²
Cd(II) @ pH=7.0	CCC ^a	0.0485	4.85	154.8	0.976
	C ^b	0.0565	0.25	---	0.981
	CF	0.0275	---	416.0	0.945
Cu(II) @ pH=6.0	CCC	0.1315	1.15	39.1	0.999
	C	0.0083	0.21	---	0.972
	CF	0.0014	---	312.0	0.947

a) Chitosan-Coated Composite, b) Composite, c) Chitosan Films.

The maximum observed metal uptake values by composite CCC were 4.85 mg/g and 1.15 mg/g for Cd(II) and Cu(II), respectively. Our fitted results suggest homogeneous adsorption on the composites, which means a monolayer coverage of metal. On the other hand, the low metal uptake displayed by composite C, is substantially improved after the incorporation of amine groups, and to a lesser extent of OH groups in chitosan in sample CCC for both Cd(II) and Cu(II).

For the chitosan films (upper lines in Figure 4), as expected the calculated values of metal uptake were higher; 416 mg Cd(II)/g chitosan and 312 mg Cu(II)/g chitosan in this case. The adsorption capacity for metal ions in coated-chitosan systems is a function of the chitosan content. By coating the composite with chitosan, we created a low-cost adsorbent which requires little processing, displays good adsorption capacity and can be used for recovery of other heavy metals than those reported here due to the good chelating ability of chitosan reported elsewhere.¹⁰⁻¹³ The agave fibre and chitosan are industrial by-products and HDPE is recycled. Furthermore, this composite made from postconsumer material represents a potential alternative to clean others wastes, like waters contaminated effluents.

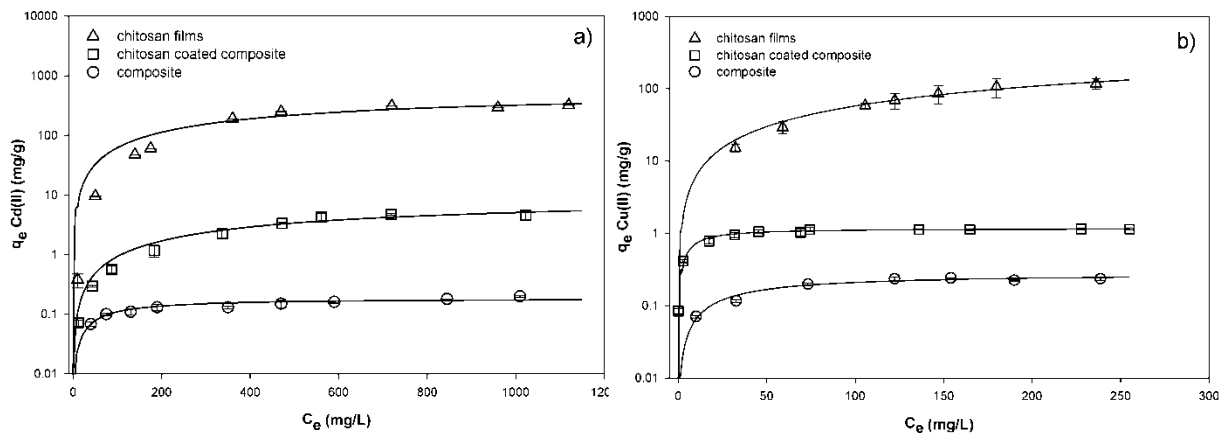


Figure 4. Metal adsorption isotherms for: chitosan films, chitosan-coated composite and composite: for a) cadmium (pH= 7.0) and b) copper (pH= 6.0) at T=298 K. Continuous line is predictions by Langmuir model.

Conclusions

A new application of natural fibre-HDPE composite is presented in this study. By coating the composite with chitosan, we created adsorbent requiring little processing and featuring enhanced adsorption capacities for toxic metal ions removal such as Cu(II) and Cd(II) attributed to the good chelating ability of chitosan. The XPS analyses suggest that amino and OH groups present in chitosan act as the main chelating sites. The experimental adsorption equilibrium data for Cd(II) and Cu(II) were described by the Langmuir model suggesting a monolayer coverage of metal on the composite. The results suggest the potential use of our environment-friendly composite CCC.

Acknowledgements

Financial support for this research by Mexico's National Council for Science and Technology (CONACyT grant No. 52240 and No. 57894) is gratefully acknowledged.

References

1. Bouza, R.; Marco C.; Martín, Z.; Gómez, M.A.; Ellis, G.; Barral, L. *J Appl Polym Sci* 2006, 102, 6028.
2. Crini, G. *Prog Polym Sci* 2005, 30, 38.
3. Kurniawan T.A.; Chan, G.; Lo, W.; Babel, S. *Sci Total Environ* 2006, 366, 409.
4. Bailey, S.; Olin, T.; Bricka R.; Dean, D. *Water Res* 1999, 33, 2469.
5. Krajewska, B. *Sep Purif Technol* 2005, 41, 305.
6. Leduc S.; Galindo R; González-Núñez R.; Ramos-Quirarte J; Riedl B; Rodrigue D. *Polym Polym Compos* 2008, 16, 115.
7. Hasan, S.; Ghosh, T.; Viswanath, D.; Boddu, V. *J Hazard Mater* 2008, 142, 826.
8. Li, N.; Bai, R. *Ind Eng Chem Res* 2005, 44, 6692.
9. Liao, X.; Tang, W.; Zhou, R.; Shi, B. *Adsorption* 2008, 14, 55.

“STUDY OF THE PULSATING FLOW OF A STRUCTURAL COMPLEX KINETIC LIQUID”

**E. E. Herrera¹, F. Calderas García², L. Medina Torres³, G. Sánchez-Olivares⁴, Antonio Sánchez-Solís⁵
O. Manero⁶**

¹Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 70-36, Ciudad Universitaria 04510, México D.F – emilio_ed@hotmail.com.

²Instituto de Investigación en Materiales (UNAM) – almotasim@hotmail.com

³Conjunto D, Facultad de Química (UNAM)-luismt@servidor.unam.mx

⁴Instituto de Investigación en Materiales – lupisanchez@hotmail.com

⁵Instituto de Investigación en Materiales (UNAM) – sancheza@servidor.unam.mx

⁶Instituto de Investigación en Materiales (UNAM) – manero@servidor.unam.mx

Abstract

In this work, the rectilinear flow of a complex liquid under a pulsating, time- dependent pressure gradient is analyzed. The fluctuating component of the pressure gradient is assumed to be of small amplitude and can be adequately represented by a weakly stochastic process, for which a quasi-static perturbation solution scheme is suggested. The pulsating pressure-gradient flow is analyzed with the Bautista-Manero-Puig model (BMP) constitutive equation, consisting in the Upper Convected Maxwell equation coupled to a kinetic equation to account for the breakdown and reformation of the fluid structure. According to the BMP model, thixotropy was found to have a negative effect on the energy associated to obtain the maximum flow enhancement and can be interpreted as a particular case of the kinetic, viscous and structural mechanism in the system. The flow enhancement is a function of the square of the amplitude of the oscillations, and also of the Reynolds and Weissenberg numbers and the dimensionless numbers representing viscoelastic, kinetic and structural mechanisms.

1. INTRODUCTION

Pulsating and oscillating flows are important in the industrial applications such as polymer extrusion using oscillatory dies. In this point, recent studies have reported the effects of the oscillations on the heat transfer and its interplay with the inertial effects and viscous dissipation in non-Newtonian fluids [1]. Complex fluids (such as viscoelastic surfactants, nanocomposites) and have been used as rheological modifiers in coating process, oil recovery operations and new materials [2-3].

Theoretical predictions using perturbation and numerical methods on viscometric flows (or nearly viscometric flows) of the flow enhancement as a function of frequency and amplitude of oscillations have been reported [1,4-9], for many viscous and viscoelastic equations [1,4-9]. These studies report that the shear thinning causes flow enhancement and that the flow enhancement is proportional to the square of the relative amplitude of the oscillating pressure gradient and its magnitude depends strongly on the shape of the viscosity function. The maximum in the resonance in the curves reported by several authors can be explained by a coupling of the viscoelastic properties with the macroscopic perturbed motion. Among them are the shape of the viscosity and the inter-relation of the characteristic material properties of the system [1,4-9].

Notwithstanding, the lack of theoretical and experimental studies dealing with complex fluids and complex behaviors such as thixotropy, rheopexy and shear-banding in pulsating and oscillating flow represents a test to new constitutive equations and motivates the present investigation.

2. THEORETICAL SECTION.

The class of pressure gradient noises here considered is very large and contains periodic noises as a subclass. We assume that $n(t)$ is a stationary random function in the weak sense [1]. Its mean is zero and its autocorrelation function is invariant under a time translation

$$\langle n(t) \rangle = 0; \quad \langle n(t) n(t+s) \rangle = \langle n(0) n(s) \rangle \quad (1)$$

3. CONSTITUTIVE EQUATION.

The BMP model is defined by the following equations:

$$\underline{\underline{\sigma}} = G_0 \underline{\underline{D}} + \eta \left(\underline{\underline{D}} \right) \underline{\underline{D}} \quad (2)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\underline{\underline{\sigma}}}{G_0} \right) + k \left(\frac{\underline{\underline{\sigma}}}{G_0} \right) = \underline{\underline{D}} \quad (3)$$

In equation (2) the stress $\underline{\underline{\sigma}}$ is a viscoelastic stress, $\overset{\nabla}{\underline{\underline{\sigma}}}$ is the codeformational derivate of the stress tensor, and $\underline{\underline{D}}$ is the rate of deformation tensor which is the symmetric part of the velocity gradient tensor, $\eta \left(\underline{\underline{D}} \right)$ is the viscosity function which is a function of the second invariant of the deformation tensor, G_0 is the elastic modulus. In equation (3) η_0, η_∞ are the viscosities at zero and very high shear rates, respectively, λ is the structural relaxation time and k can be interpreted as a kinetic constant for the structure breakdown [1-2]

4. PROBLEM FORMULATION.

The isothermal rectilinear flow of an incompressible complex liquid under a pulsating time-dependent pressure gradient is analyzed in a circular pipe of radius $R = a$ and axial longitude $Z = L$. Entry and exit effects and gravitational forces are neglected. In this system, all physical quantities in cylindrical coordinates (r, θ, z) are defined with respect to an origin at the centre of the pipe.

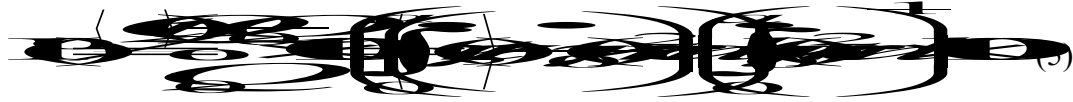
4.1 Modified axial component of the momentum equation and the boundary conditions.

From above considerations and neglecting the inertial terms, the axial component of the momentum equation and the boundary conditions are:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\epsilon \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) \quad v_z(r=a,t) = 0, \quad \frac{\partial v_z}{\partial r}(0,t) = 0 \quad (4)$$

In equation (4) $\frac{\partial p}{\partial z}$ is the pressure gradient in the axial direction and $\epsilon \ll 1$ is a small parameter.

4.2. Flow enhancement. From the velocity field, the volumetric flow rate can be calculated in integral form:



where $\dot{\gamma}(r,t), \dot{\gamma}_0(r)$ are the shear rates in unsteady and steady state respectively and $\langle \cdot \rangle$ is the mean value of the shear strain.

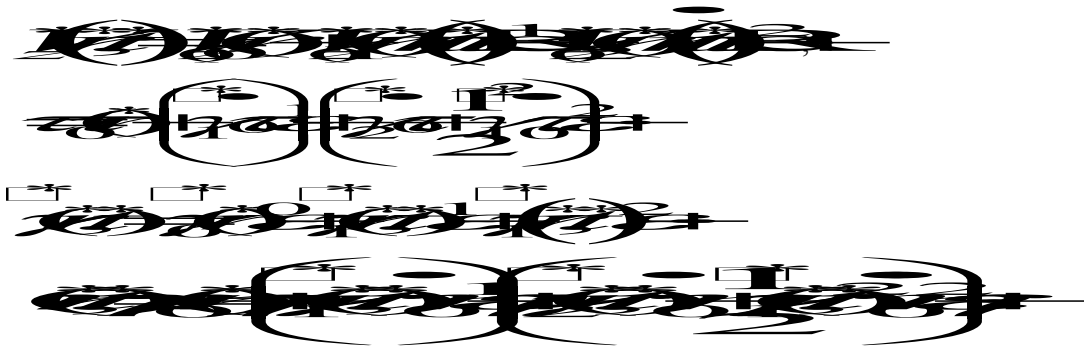
4.3. Non-dimensional variables. To simplify the momentum and rheological equations, we introduce the following dimensionless variables for the axial velocity, pressure gradient, time, shear- stress, shear-rate, radial coordinate, viscosity function and frequency.

$$V_z^* = \frac{V_z}{\omega a}, p^* = \frac{dP}{dZ} \frac{\eta_0}{a \lambda}, t^* = t \lambda^{-1}, \sigma_{rz}^* = \frac{\sigma_{rz}}{\eta_0 \lambda}, \dot{\gamma}_{rz}^* = \lambda \dot{\gamma}_{rz}, r^* = \frac{r}{a}, \eta^* = \frac{\eta}{\eta_0}, \omega^* = \omega \lambda \quad (6)$$

In (6) ω is the frequency of the pulsations, a is the pipes radius.

5. PERTURBATION SCHEME.

To find an analytical expression for the flow enhancement, we seek a perturbation solution in terms of the Reynolds number. The axial velocity, shear-rate, shear stress and viscosity function can be expressed in power series of the ε parameter (provided $\varepsilon \ll 1$):



$$\tau_0 = \tau(q_0), \dot{\tau}_0 = \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} \Big|_{\dot{\gamma}=\dot{\gamma}_0}, \ddot{\tau}_0 = \frac{d^2\tau}{d\dot{\gamma}^2} \Big|_{\dot{\gamma}=\dot{\gamma}_0}; \eta_0 = \eta(q_0), \dot{\eta}_0 = \frac{d\eta}{d\dot{\gamma}} \Big|_{\dot{\gamma}=\dot{\gamma}_0}, \ddot{\eta}_0 = \frac{d^2\eta}{d\dot{\gamma}^2} \Big|_{\dot{\gamma}=\dot{\gamma}_0} \quad (7)$$

6. ASYMPTOTIC ANALYSIS TO LOWER PULASTING REYNOLDS NUMBERS.

Substitution of equations (7) into (1-4) and equating terms of the same order in the ε parameter, the solution to second-order is obtained, i.e. $O(\varepsilon^2)$:

$$\frac{P_0}{\varepsilon} = \frac{4 \int_0^1 \tau_0 \dot{\gamma}_0^2 d\dot{\gamma}_0 + \varepsilon \left(\frac{4 \int_0^1 \dot{\tau}_0 \dot{\gamma}_0^3 d\dot{\gamma}_0 + \frac{4 \int_0^1 \tau_0 \dot{\gamma}_0^2 d\dot{\gamma}_0}{\varepsilon} \right)}{4 \int_0^1 \dot{\tau}_0 \dot{\gamma}_0^3 d\dot{\gamma}_0} \quad (8)$$

In equation (8), $We = \eta_0 G_0^{-1} \omega$ is the Weissenberg number, which is a measure of the viscoelastic properties in the system, $\eta_w = \eta_0 \left(\gamma_w^* \right)$, $\tau_w = \tau_0(q_w)$ are the viscosity function and stress at the wall, respectively. Notice that η_w and τ_w depends of two non-dimensional numbers. $A = k \eta_0 \lambda^{-1}$ is a relationship between the kinetic constant for structure breakdown (destruction function) and the structural recovery time λ . Finally, $B = \eta_0 \eta_\infty^{-1}$ is the ratio of the viscosities at low and high shear rates. This group is a measure of the shear-thinning ($B > 1$) and shear-thickening ($B < 1$) behaviour.

7. RESULTS

In figure 1 the flow enhancement versus wall stress for various values of the parameter A is shown. The other parameters employed in the simulation are $\varepsilon = 0.25$, $We = 10$, $B = 7$. To analyze systematically the effect of the thixotropy, the value of the kinetic constant is changed to $k = G_0^{-1}$, enabling A to be the ratio A. When the value of A lies in the range $0 \leq A < 1$, the structure does not recover during the deformation period and hence the resonance curves are dramatically shifted due to the evolution of the system structure. Nevertheless, the magnitude of the maxima and minima is the same for all curves. The shifting implies that for a thixotropic fluid, the system needs more energy to obtain the same flow enhancement. In contrast, when the value of A lies in the range of $1 \leq A \leq 10$; the structure recovers quickly and the curves are shifted to lower wall stresses.

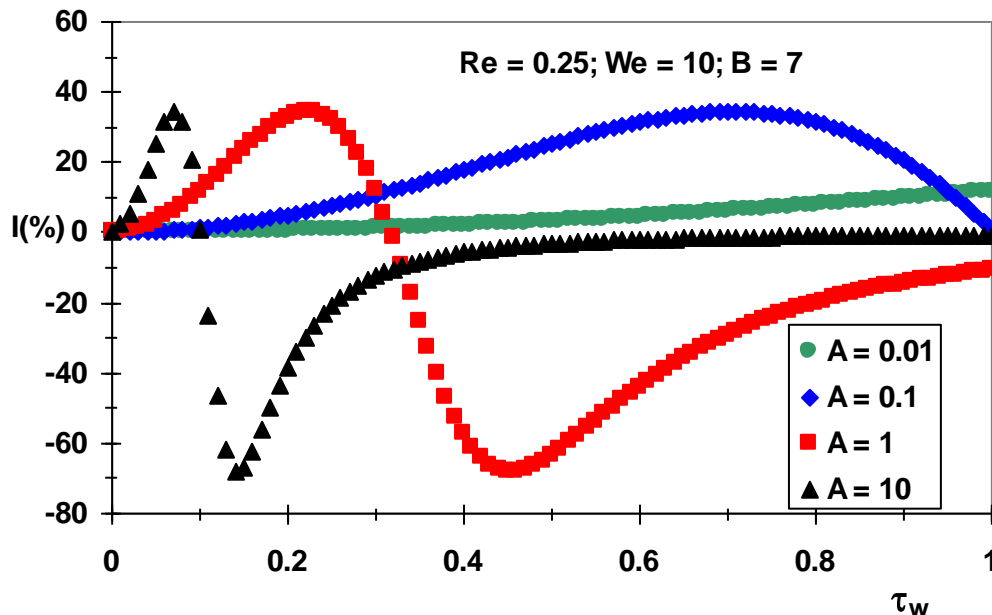


Figure 1. Flow enhancement vs wall stress as a function of the dimensionless number A.

1. CONCLUSIONS

- The flow enhancement for the BMP model (equation 8) can be separated into two contributions, inelastic and elastic and is a function of the amplitude of the oscillations, perturbation parameter and We (all squared), and the dimensionless numbers A and B (representing viscoelastic, kinetic and structural effects).
- A necessary condition to obtain a positive flow enhancement in a structural liquid is that the fluid experiments undergoes transition from a high structured state to a less structured one induced by flow, i.e. $B = \eta \dot{\gamma}^{-1} \gg 1$.
- The viscoelastic, kinetic and structural mechanisms in the BMP model were characterized by associating non-dimensional numbers to each mechanism:
 (i) $A = \frac{k\eta_0}{\lambda}$, (ii) $B = \eta \dot{\gamma}^{-1}$ and (iii) $We = \omega \delta G^{-1}$. The first one is associated to the kinetic, viscous, and structural process and the second one to the level of the structure in the liquid. The third group is the Pulsating Weissenberg number which is a measure of the viscoelasticity mechanism in the system.
- In a complex kinetic liquid, the thixotropy can be interpreted as particular case of the rupture and structural mechanism in the system, i.e. ~~$B = \eta \dot{\gamma}^{-1}$~~ , when the kinetic constant is identify as a normalized constant for the shear stress, i.e. $k = G_0^{-1}$.

REFERENCES

- 1.- E.E. Herrera, F. Calderas, A. E. Chávez, O. Manero, B Mena Rheol. Acta. 2009, 48, 779.
- 2.- F. Bautista, J.M. De Santos, J.E. Puig, O. Manero, J. Non-Newt. Fluids Mech. 1999, 80, 93.
- 3.- F. Calderas, A. Sánchez-Solis, A. Maciel, O. Manero, MACROMEX-2008, 2009 In Press.
- 4.- Phan-Thien N, J Non-Newtonian Fluid Mech. 1978, 4, 167
- 5.- N. Phan-Thien, Rheol. Acta. 1980, 19, 539.
- 6.- O. Manero, K. Walters, Rheol. Acta. 1980, 19, 277.
- 7.- N. Phan-Thien, J. Rheol. 1981, 25 (3), 293.
- 8.- N. Phan-Thien, Journal de Mécanique théorique et appliqué. 1982, 1, 81.
- 9.- N. Phan-Thien, J. Dudek, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1982, 11, 147.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to acknowledge the support of the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACYT Reg. 162980)

SÍNTESIS DE POLIOL POLIÉSTER A PARTIR DE FUENTES RENOVABLES PARA LA PRODUCCIÓN DE ESPUMA FLEXIBLE DE POLIURETANO.

L.F. Villalobos-González, A. Estrada-Monje, S. Jöns y J. R. Herrera-Resendiz

¹ Departamento de Investigación en Materiales, CIATEC A.C. Omega 201, Fracc. Delta, León Gto. México.
E-mail: aestrada@ciatec.mx; sjons@ciatec.mx, jherrera@ciatec.mx, lfvillalobosg@hotmail.com

Resumen – Recientemente ha crecido la demanda en el uso de fuentes renovables para la síntesis de polímeros, debido al desarrollo de los biomateriales y biocombustibles y a la preocupación global por el cuidado del medio ambiente. En este sentido, los aceites vegetales se consideran la principal fuente de materia prima renovable, hasta el momento se han encontrado reportes donde se sintetizan polioles, que son uno de los componentes primordiales para la síntesis de poliuretanos (PU). En estas formulaciones se incluye una porción de polioliol proveniente del petróleo y una porción mínima de polioles obtenidos de los aceites vegetales. El presente trabajo tiene como objetivo desarrollar un polioliol tipo poliéster a partir de aceites vegetales con el que pueda sintetizarse un poliuretano con propiedades equiparables a los PU's provenientes de fuentes no renovables, que incluyan en la formulación de los mismos una cantidad considerable de polioliol de aceite vegetal. En esta etapa del proyecto se presentará la síntesis del polioliol a partir de ácido Oléico, así como la optimización de la síntesis utilizando la metodología de superficie de respuesta..

Introducción

Los *poliuretanos* tienen aplicaciones importantes como elastómeros, recubrimientos y espumas, tanto flexibles como rígidas^[1]. Estos polímeros son utilizados en la fabricación de una amplia gama de artículos con diferentes propósitos: muebles, colchones, asientos para automóvil, aislamiento térmico, bajo alfombras, suelas para calzado, entre otros. La elección del sistema de poliuretano está en función de las propiedades que le confiere su estructura molecular^[2]. Los componentes principales en la síntesis de poliuretano son los *polioles*, compuestos que contienen al menos dos grupos funcionales alcohol y los isocianatos, compuestos con grupos isocianato [NCO]^[3].

De acuerdo con su estructura, existen dos grupos de polioles. El primer grupo incluye polioles de bajo peso molecular (etilenglicol, dietilenglicol, etc.); generalmente se utilizan en la síntesis de poliuretanos como alargadores de cadena y como entrecruzantes (trioles, como glicerina). El segundo grupo de polioles comprende *prepolímeros* de bajo peso molecular u oligómeros, cuyo peso molecular promedio es desde 300 hasta 10000 gr/mol y con funcionalidades de 2-8 OH/molécula^[2].

La industria del poliuretano convencionalmente utiliza polioles que son generados a partir del petróleo. Sin embargo, muchos de los esfuerzos de la investigación se han enfocado en reemplazar todo o parte de éstos por polioles sintetizados a partir de fuentes renovables como los aceites vegetales^[4, 5, 6]. Los polioles de aceite vegetal presentan algunas características deseables, relacionadas con la estructura del aceite. Los aceites son materiales heterogéneos, con una amplia distribución de estructuras, que se diferencian por

el contenido de dobles enlaces, lo que se refleja en las propiedades finales del poliuretano ^[5]. El contenido de ácidos grasos saturados reduce la reactividad de los polioles y en consecuencia las formulaciones contienen una mezcla de poliol de aceite vegetal y poliol petroquímico ^[7]. Para disminuir el número de estructuras debidas a la variedad de ácidos grasos, en este trabajo se explora la síntesis de poliol poliéster, a partir de ácido oleico, vía catálisis ácida ^[8], con el uso del diseño de experimentos se determinarán las condiciones de tiempo-temperatura que maximicen la conversión de ácido oleico (minimizando la concentración de ácido oleico), manteniendo constante la cantidad y concentración de ácido sulfúrico diluido.

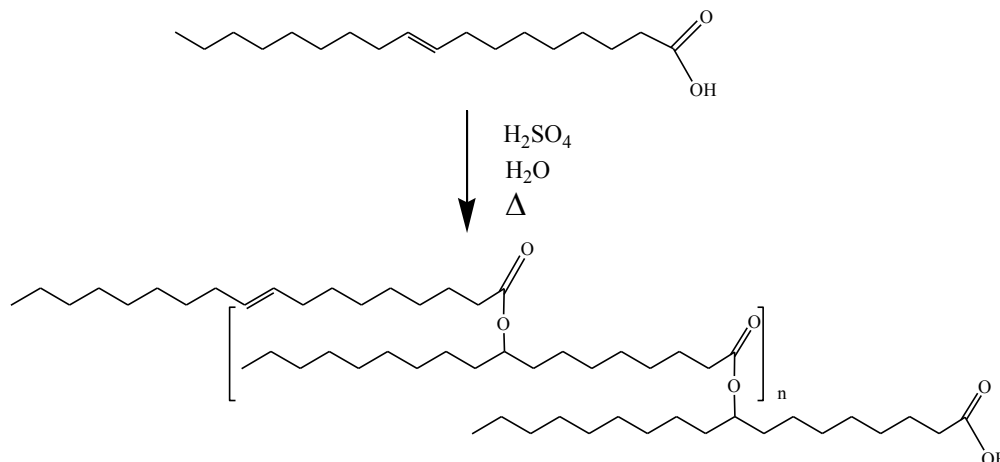


Figura 1. Polimerización del ácido oleico

Además de la adición del ácido carboxílico al alqueno (Figura 1), está la esterificación del ácido oleico con dietilenglicol (Figura 2) para evitar la presencia de grupos carboxilos, que no favorecen la formación de uretano ^[1].

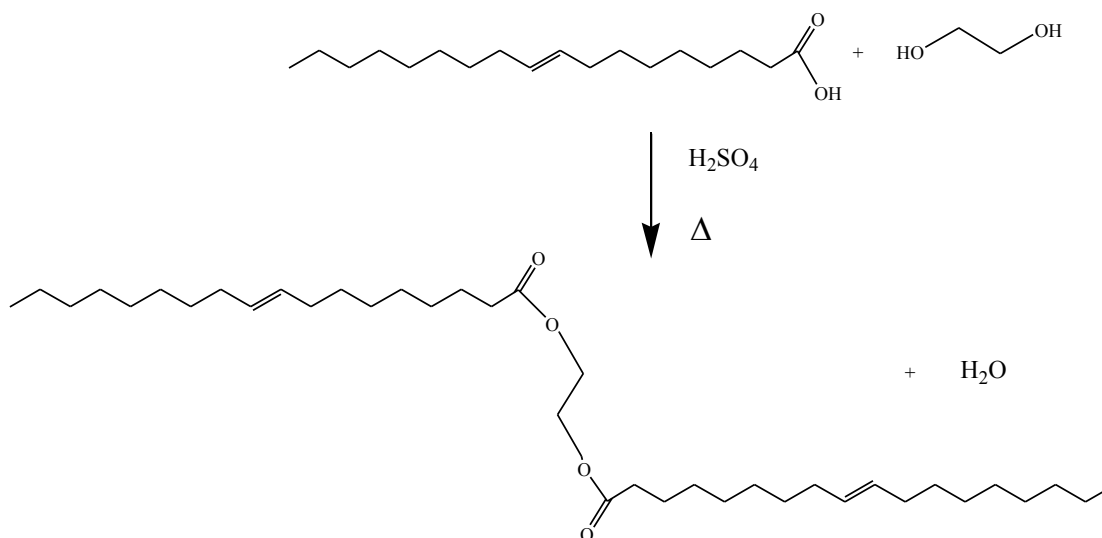


Figura 2. Esterificación del ácido oleico con dietilenglicol

Sección Experimental

Una primera aproximación para estudiar la polimerización del ácido oleico se realizó considerando el tiempo (X_1) y la temperatura (X_2), se utilizó un diseño experimental 2^2 aleatorizado, con dos replicas, en dos bloques y tres puntos centrales por bloque para un total de 14 corridas, con 9 grados de libertad. El experimento se realizó en dos días (un bloque por día). La variable de respuesta analizada (Y) fue la concentración de ácido, en eq/l, a medida que avanza la reacción, la concentración de ácido disminuye.

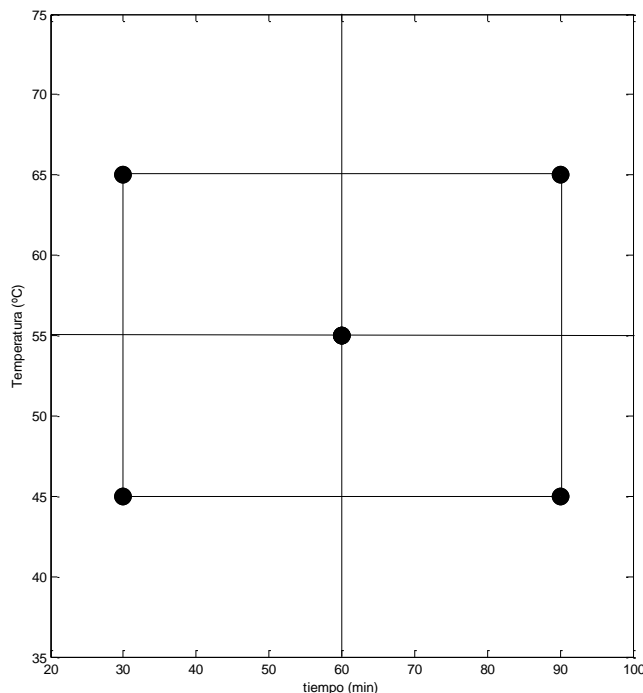


Figura 3. Región experimental

Tabla 1. Niveles para los factores experimentales

Factores	Bajo	Centro	Alto	Unidades
Tiempo	30.0	60.0	90.0	Min
Temperatura	45.0	55.0	65.0	°C

Reactivos: Acido oleico, ácido sulfúrico 50% peso (Aldrich), dietilen glicol (Aldrich), hidróxido de sodio 1 N (Aldrich), etanol neutralizado, fenolftaleína (Aldrich). Parrilla eléctrica con agitación magnética.

Desarrollo: En un matraz Erlenmayer de 250 ml se colocan 100 gr de ácido oleico y 2 gr de dietilen glicol. La mezcla de reacción se calienta a la temperatura correspondiente (45, 55 ó 65 °C) y se mantiene con agitación constante. Se agrega 1 ml H₂SO₄ 50% peso y se mantiene la temperatura y agitación durante el tiempo determinado en el diseño de experimentos (30, 60 ó 90 min). Enfriar el matraz a temperatura ambiente hasta observar la separación de fases (acuosa y oleica). Extraer 2 ml de muestra de la fase oleica y diluir en

50 ml de etanol, titular con la solución de NaOH 1 N, en presencia de fenolftaleína. Registrar el volumen (ml) de solución de hidróxido utilizado (V_b).

$$C_A = \frac{C_b \cdot V_b}{V_A} \quad (1)$$

Donde:

C_b = Concentración de sol. de NaOH en eq/l

V_b = Volumen de NaOH utilizado ml

V_A = Volumen de la muestra ml

Resultados y Discusión

Con los resultados obtenidos se evalúa si los factores estudiados tienen efecto sobre la concentración de ácido, mediante un análisis de varianza ^[9], donde se observa, además de la influencia de los factores estudiados (Valor-P<0.05), la diferencia entre los bloques (lote de ácido oleico), y que el modelo de regresión obtenido describe moderadamente la variación de C_A respecto al tiempo y la temperatura, a un nivel de confianza del 95 % (Tabla 2).

Tabla 2 ANOVA para el experimento 2²

<i>Fuente de variación</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrados medios</i>	<i>Relación F</i>	<i>Valor-P</i>
A:Tiempo	0.0378	1	0.0378	22.69	0.0089
B:Temperatura	0.0153	1	0.0153	9.19	0.0387
Interacción: AB	0.0378	1	0.0378	22.69	0.0089
Bloques	0.0144	1	0.0145	8.68	0.0421
Falta de ajuste	0.0409	5	0.0082	4.92	0.0740
Error puro	0.0067	4	0.0017		
Total (corregido)	0.1530	13			

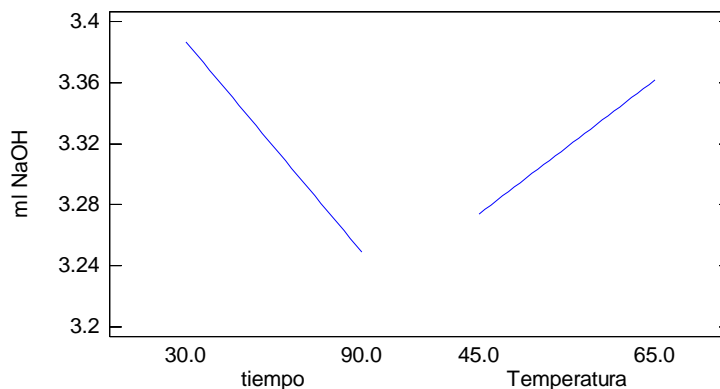


Figura 4. Efectos Principales de C_A

En la Tabla 3 se muestra el análisis de varianza del modelo de regresión ajustado (Eq. 2) :

$$Y=3.97098-0.0148958X_1-0.009375X_2+ 0.000229167 X_1X_2 \quad (2)$$

El modelo describe la variabilidad de la concentración de ácido en un 68.874 %.

Tabla 3. ANOVA para el modelo de regresión

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrados medios	Relación F	Valor-P
Regresión	0.0909	3	0.0303	4.8814	0.0132
Error	0.0621	10	0.0062		
Total	0.1530	13			

El punto central de la región experimental obtenida por la máxima pendiente en ascenso [9], es $X_1=210$ min, $X_2=8.1^\circ\text{C}$, con un estimado de $Y=1.15$ eq/l. Esta región resulta infactible, debido X_1 a que está por debajo del punto de fusión del ácido oleico (16.3°C) [10], por esta razón, el punto central de la nueva región experimental se determino manteniendo X_1 fijo en 45°C , y variando el tiempo hasta algún punto donde $|Y|\approx 0$, luego, el nuevo punto central es 45°C , 900 min, un valor predicho de $Y= -0.57585$ eq/l (Figura 5). Se observa que la región de acotada por $X_2=50^\circ\text{C}$ produce valores cercanos a cero después de 400 min.

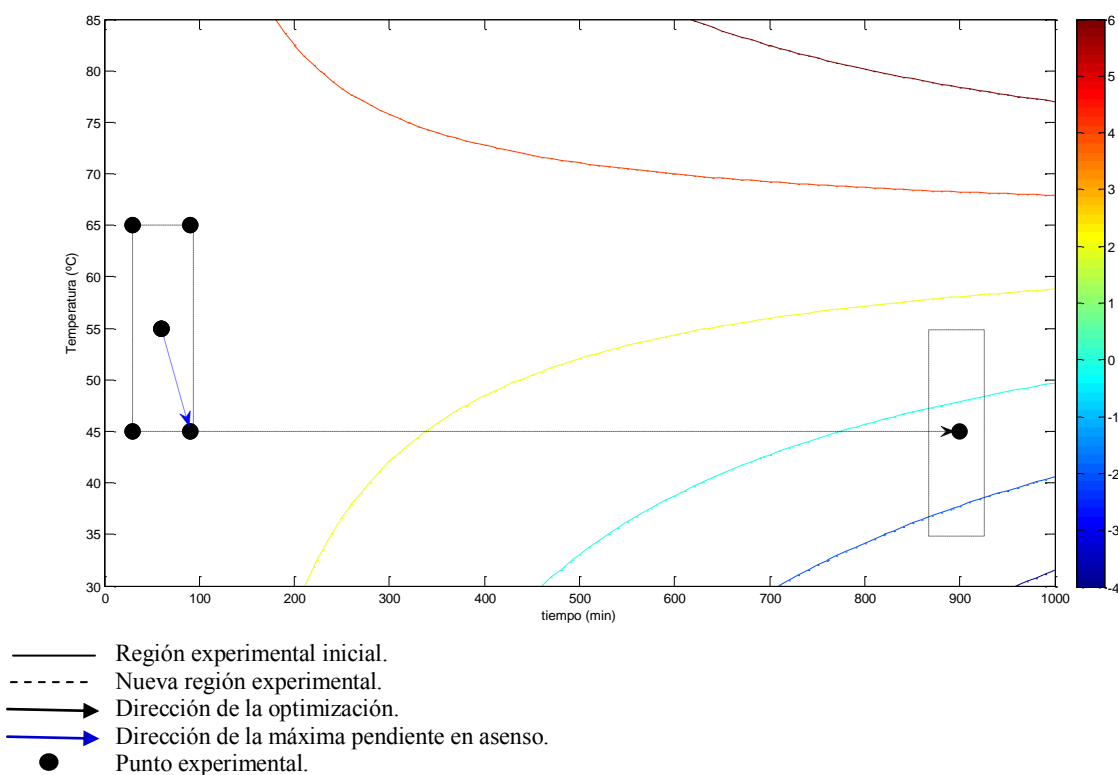


Figura 5. Determinación de la nueva región experimental

A bajas temperaturas se obtiene la menor concentración de ácido oleico debido a que la esterificación requiere de la hidratación del alqueno como paso intermedio y esta reacción se favorece a bajas temperaturas ^[11].

Conclusiones

Se realizó la síntesis del polioliol proveniente de ácido oleico y se optimizaron las condiciones de reacción, de tal manera que se minimizó la concentración de ácido presente. El trabajo futuro será realizar el experimento 2² con puntos axiales para mejorar la calidad del modelo y la optimización por la metodología de superficie de respuesta, añadiendo variables de salida como el Num. de OH, y peso molecular promedio del polioliol obtenido. Una vez obtenido el polioliol se procederá a la síntesis de poliuretano, utilizando un diseño de experimentos de mezclas para determinar la proporción de polioliol petroquímico que se incluirá en la formulación.

Agradecimientos

Al CONACYT por la beca de maestría otorgada y al CIATEC-PICYT por las facilidades en infraestructura.

Referencias

1. G. Oertel, *Polyurethane Handbook, 2nd ed.*; Oertel, G. Ed.; Carl Hanser Publishers, Munich, 1993
2. C.W. Macosko, *RIM: Fundamentals of Reaction Injection Moulding*, Hanser-Gardner Publications, Munich, 1989
3. M. Szycher, *Szycher handbook of polyurethanes*, CRC Press LLC, Florida, 1999
4. P. Kiatsimul, G.J. Suppes, W.R. Sutterlin. *Industrial Crops and Products*, 2007, 25, 202
5. Z.S. Petrovic, in *Polyurethane Technical Conference Proceeding*, Orlando, 2007
6. F. Casati, B. Dawe, S. Fregni, Y. Miyazaki, in *Polyurethane Technical Conference Proceeding*, Orlando, 2007
7. F.S. Güner; Y. Yağci; A.T. Erciyes, *Progress in Polymer Science*, 2006, 31, 633
8. S.C. Cermak; T.A. Isbell. Erciyes, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2001, 78, 55
9. H. Gutiérrez; R. De la Vara, *Diseño y Análisis de Experimentos*. McGraw-Hill México D.F. 2004
10. R.R. Mod; F.C. Magne; E.L. Skau, *J. Chem. Eng. Data*, 1962, 7, 31
11. T.W.G Solomons, *Fundamentals of Organic Chemistry 5^a Ed.* New York , Wiley, 1997

VALORACIÓN DE LA CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN DE ESTIRENO: EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LOS PARÁMETROS ESTIMADOS

STYRENE MICROEMULSION POLYMERIZATION KINETICS ASSESSMENT: TEMPERATURE EFFECTS ON ESTIMATED PARAMETERS

J. E. López-Aguilar¹, F. López-Serrano¹, J. E. Puig², E. Mendizábal², J. Álvarez³.

¹ Universidad Nacional Autónoma de México – estebaniq@gmail.com - lopezserrano@correo.unam.mx; ² Universidad de Guadalajara – puig_jorge@hotmail.com - lalomendizabal@hotmail.com; ³ Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa – jac@xanum.uam.mx

En este trabajo, se analiza el efecto de la temperatura sobre los parámetros cinéticos que describen la polimerización en microemulsión del estireno. Se valoró un modelo con seis estados (conversión, partículas activas e inactivas, micelas, radicales en la fase acuosa e iniciador) y cinco parámetros [entrada de radicales a micelas (ρ_m) y partículas (ρ), transferencia de monómero y surfactante desde micelas hacia partículas (k_o), salida de radicales desde partículas (k_d) y coagulación entre partículas (k_c)] a 50, 60 y 70 °C con datos tomados de la literatura. Se encontró que: (i) la concentración de partículas activas no sigue un comportamiento lineal con el tiempo, este resultado contradice lo enunciado en trabajos previos y que confirma los obtenidos anteriormente en nuestro grupo, (ii) la constante de rapidez de entrada de radicales a micelas es un orden de magnitud menor que la constante de rapidez de transferencia de monómero y surfactante desde micelas, (iii) el único mecanismo de entrada de radicales es micelar, acorde con hallazgos anteriores de otros autores, (iv) existe el mecanismo de transferencia de monómero y surfactante desde las micelas, (v) no se encontró coagulación entre partículas, y (vi) los parámetros estimados siguen la función de Arrhenius con respecto a la temperatura. El modelo propuesto describe de forma precisa la forma de S de la conversión experimental y el comportamiento en forma de campana de la concentración de partículas activas para todos los casos estudiados.

Introducción.

La polimerización en microemulsión (MEP, por sus siglas en inglés) es un proceso de síntesis de polímeros en el cual ocurren muchos fenómenos físicos y químicos, como equilibrio entre fases y reacciones químicas complejas. Dada esta situación, el modelado de la MEP es un caso en ingeniería química donde la estimación de parámetros y la valoración de modelos matemáticos presentan un gran desafío. Hay gran controversia en este sentido (López-Serrano et al. 2008 a y b). En este trabajo se presenta el análisis del efecto de la temperatura en la cinética de la MEP y los parámetros estimados mediante un modelo basado en cinética química aplicando el método integro-diferencial (López-Serrano et al. 2008 a y b). Como ya se conoce, esta técnica permite encontrar información adicional contenida en la derivada de los datos experimentales. Este procedimiento se aplica a datos de conversión en función del tiempo de reacción reportados previamente (Chern y Wu, 2001) para la polimerización en microemulsión estireno a 50, 60 y 70 °C.

Ecuaciones de Cambio.

El Modelo.

El modelo se basa en las siguientes suposiciones: i) sistema 0-1 (compartimentado), ii) la concentración de monómero en las partículas está dada por la función de partición propuesta por de Vries et al. (2001), iii) el número inicial de micelas se puede medir (López-Serrano et al., 2008 a y b, Full et al., 1996), iv) mecanismos de primer orden describen la rapidez de entrada y de salida de radicales de las partículas respecto a la concentración de las mismas, v) un mecanismo de segundo orden describe la rapidez de entrada de radicales a micelas respecto a las concentraciones de las partículas y de los radicales en la fase acuosa, vi) las micelas hinchadas de monómero pueden transferir monómero y surfactante a las partículas, vii) puede haber coagulación entre partículas. El sistema de ecuaciones resultante es el siguiente:

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^b, \quad A = \frac{k_p C_{m0} N_1}{M_0 N_{Av}}; \quad x(0) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{dN_m}{dt} = -\rho_m R^* N_m - k_o N_1 N_m; \quad N_m(0) = N_{m0} \quad (2)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \rho(N_0 - N_1) - k_d N_1 + \rho_m R^* N_m - 2k_c N_1^2; \quad N_1(0) = 0 \quad (3)$$

$$\frac{dN_0}{dt} = \rho(N_1 - N_0) + k_d N_1 + k_c (N_1^2 - N_1 N_0 - N_0^2); \quad N_0(0) = 0 \quad (4)$$

$$\frac{dR^*}{dt} = 2f k_t I N_{Av} + k_d N_1 - \rho_m R^* N_m - \rho(N_1 + N_0) - \frac{k_t}{N_{Av}} R^*; \quad R^*(0) = 0 \quad (5)$$

$$\frac{dI}{dt} = -2f k_t I; \quad I(0) = I_0 \quad (6)$$

Aquí, x es la conversión, t es el tiempo de reacción (s), k_p es la constante de propagación ($L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), C_{m0} es la concentración inicial de monómero en las partículas (mol L^{-1}), M_0 es la concentración inicial de monómero cargado al reactor (mol L^{-1}), N_{Av} es el numero de Avogadro, N_1 es la concentración de partículas con un radical (L^{-1}), N_0 es la concentración de partículas sin radicales (L^{-1}), N_m es la concentración de micelas (L^{-1}) (N_{m0} siendo la concentración inicial), R^* es la concentración de radicales en la fase acuosa (L^{-1}), b es un parámetro que caracteriza la partición de monómero (de Vries et al., 2001). En este modelo se considera nucleación micelar, ρ_m ($L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$); la terminación se da por la salida de radicales desde las partículas, k_d (s^{-1}); las micelas transfieren monómero y surfactante a las partículas, k_o ($L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$); hay entrada de radicales a las partículas, ρ (s^{-1}); y la coagulación entre las partículas se considera formalmente (López-Serrano et al. 2008 a y b), k_c ($L \text{ s}^{-1}$).

El Método Integro-Diferencial.

Los detalles de método se encuentran reportados en la literatura (López-Serrano et al. 2008 a y b). Aquí solo detallamos la obtención de la medida adicional. Todas las cantidades en A [ec. (1)] se conocen excepto N_1 , de manera que, con la conversión experimental suavizada (y) y su derivada, se puede inferir N_1 (contenida en A), como sigue:

$$A = \frac{\frac{dy}{dt}}{(1-y)^b} \quad (7)$$

Nuestro problema consiste en encontrar el conjunto de parámetros: ρ , ρ_m , k_d , k_c , k_o y N_{m0} , dado el sistema de ecs. 1-6 con la medición experimental de la conversión y otra adicional (N_1) inferida de su derivada (ec. 7).

Resultados y Discusión.

El modelo para la MEP propuesto describe de manera excelente la conversión en función del tiempo para el estireno a las temperatura de 50, 60, y 70 °C (Fig. 1a). También se observa que describe la concentración de partículas con un radical (N_1) en función del tiempo de manera precisa, reproduciendo la forma de campana que presentada por los datos experimentales, contradiciendo así las hipótesis hechas anteriormente (de Vries et al., 2001) y confirmando los hallazgos obtenidos por nuestro grupo de investigación (López-Serrano et al., 2008 a y b) (Fig. 1b).

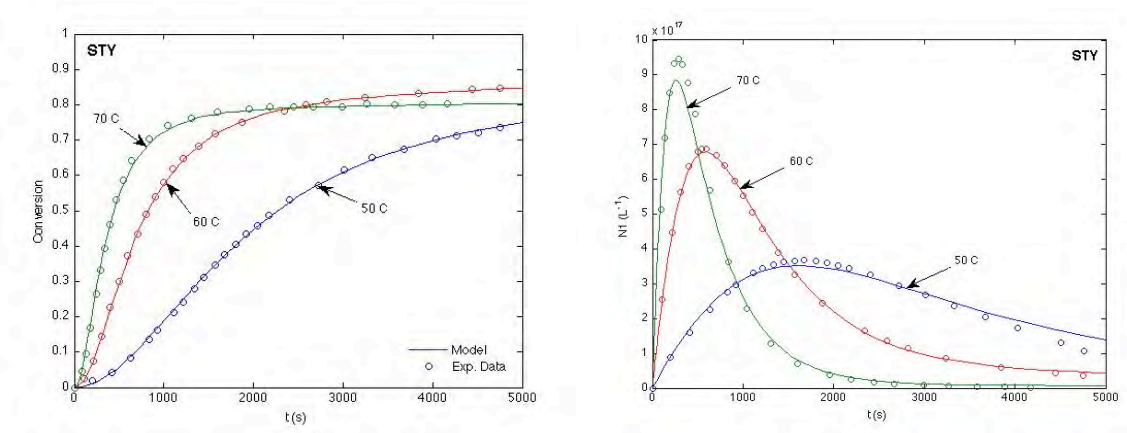


Figura 1. a) Conversión y b) N_1 en función del tiempo para la MEP de estireno a diversas temperaturas.

La variación de la concentración de radicales en la fase acuosa, R^* , en función del tiempo se muestra en la Figura 2. Podemos ver que ésta es prácticamente constante para las tres temperaturas analizadas y que su concentración es mayor a medida que aumenta la temperatura, pues los radicales se generan más rápido a mayor temperatura, como se espera. Los parámetros obtenidos se presentan en la Tabla 1.

Se calcularon los diámetros de partícula en función del tiempo para los sistemas analizados. Como se puede notar, su magnitud está completamente de acuerdo con los valores

reportados para la MEP de estireno en la literatura: 29 nm (Co et al. 2001, López-Serrano et al., 2008 a y b) (Fig. 3).

Tabla 1. Parámetros obtenidos para la MEP de estireno a diversas temperaturas.

Parámetros	T = 50 °C	T = 60 °C	T = 70 °C
$\rho_m (Lmol^{-1}s^{-1})$	307.12	782.86	1083.96
$k (s^{-1})$	5.55×10^{-4}	1.63×10^{-3}	2.23×10^{-3}
$k_o (Lmol^{-1}s^{-1})$	1397.10	1908.97	4992.24
$\rho (s^{-1})$	0	0	0
$k_c (Lmol^{-1}s^{-1})$	0	0	0
$N_{m0} (partL^{-1})$	1×10^{21}	1×10^{21}	1×10^{21}

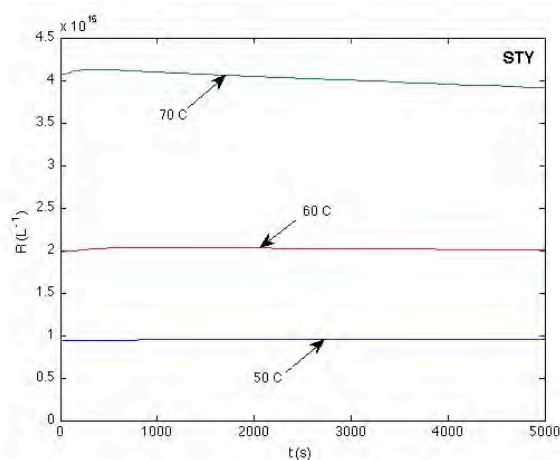


Figura 2. R^* en función del tiempo para la MEP de estireno a diversas temperaturas.

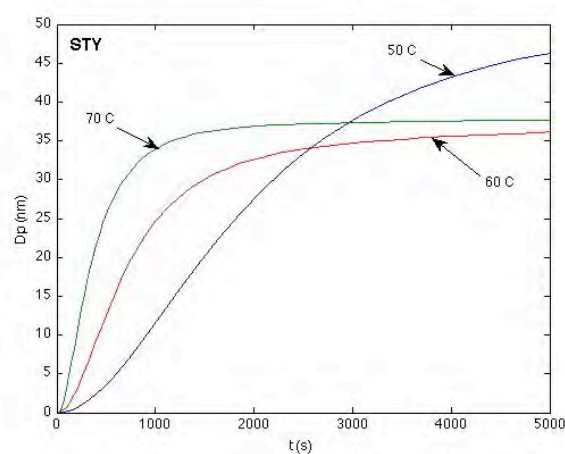


Figura 3. Diámetro de partícula en función del tiempo para la MEP de estireno a diversas temperaturas.

Por último, en la Figura 4 se muestran la dependencia de los parámetros calculados con respecto a la ecuación de Arrhenius, en donde se puede notar que los parámetros siguen dicha función. Los parámetros de Arrhenius se presentan en la Tabla 2.

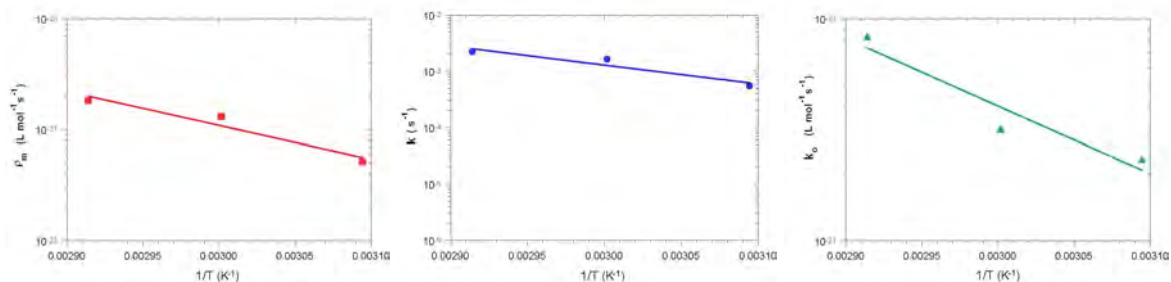


Figura 4. Linealización de los parámetros obtenidos con la función de Arrhenius.

Tabla 2. Parámetros de la función de Arrhenius.

Parámetros	A	E (cal mol ⁻¹)
$\rho_m (Lmol^{-1}s^{-1})$	1.55×10^{-12}	13,956.69
$k (s^{-1})$	1.88×10^7	15,500.59
$k_o (Lmol^{-1}s^{-1})$	5.70×10^{-12}	13,952.71

Conclusiones.

El método integro-diferencial se aplicó exitosamente a la polimerización de estireno en microemulsión a tres temperaturas. El modelo predice la conversión (en forma de S) y la evolución de la concentración de partículas con un radical (en forma de campana) de manera excelente. Se encontró que la generación de radicales no presenta una relación lineal respecto al tiempo, hallazgo contrario al propuesto por otros autores. El diámetro de partícula disminuye al aumentar la rapidez de polimerización, la cual aumenta con la temperatura. Se obtuvieron los parámetros involucrados en el proceso en función de Arrhenius y se caracterizaron los eventos que ocurren durante la reacción: entrada de radicales a micelas (única forma de nucleación), salida de radicales desde partículas y reparto de monómero y surfactante desde micelas hacia partículas. La variación de la temperatura no provoca que los eventos de entrada de radicales a partículas y la coagulación entre partículas ocurran en la MEP de estireno estudiada.

Agradecimientos.

Se agradece ampliamente a la UNAM por el apoyo para la realización de este trabajo mediante el proyecto PAPIIT IN103109-3, que incluye una beca para JELA. Este trabajo es parte del convenio de colaboración e intercambio entre la Universidad de Guadalajara y la UNAM.

Referencias.

1. Co. C.; Cotts P.; Burauer S.; de Vries R.; Kaler E. W. *Macromolecules* 2001, **34**, 10, 3245.
2. de Vries R.; Co C.; Kaler E. *Macromolecules* 2001, **34**, 3233.
3. Full A. P.; Kaler E. W.; Arellano J.; Puig J. E. *Macromolecules* 1996, **29**, 2764.
4. ^aLópez-Serrano F.; López-Aguilar J. E.; Mendizábal E.; Puig J. E.; Álvarez J. *IECR* 2008, **47**, 16, 5924.
5. ^bLópez-Serrano F.; López-Aguilar J. E.; Mendizábal E.; Puig J. E.; Álvarez J. *Macromol. Symp.* 2008, **271**, 94.
6. Chern C. S.; Wu L. J. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 2001, **39**, 3199.

POLIMERIZACION EN EMULSION DE ESTIRENO EN PRESENCIA DE ESTIRENO SULFONATO DE SODIO: EFECTO EN LA CINÉTICA Y POLIDISPERSIDAD DE TAMAÑO.

L. Farías-Cepeda, J. Herrera-Ordóñez, E. Saldívar-Guerra

*Dpto. de Procesos de Polimerización, Centro de Investigación en Química Aplicada(CIQA)
Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, Coahuila, CP 25253
lorefariascepeda@hotmail.com; jordonez@ciqa.mx; esaldivar@ciqa.mx*

Existen reportes en la literatura que indican que la presencia de estireno sulfonato de sodio (NaSS) en polimerizaciones en emulsión de estireno da lugar a la formación de partículas monodispersas en tamaño. En contraste, se ha reportado que la presencia de NaSS origina partículas polidispersas. No es claro el origen de estos resultados contrastantes. En este trabajo se estudia experimentalmente este sistema de polimerización tanto arriba como debajo de la CMC de un tensoactivo aniónico para conocer más acerca del efecto del NaSS en la cinética de la reacción y en la distribución de tamaño de partícula. Los resultados se discuten en función de la mayor probabilidad de que ocurra coagulación limitada así como se considera la posibilidad de formación *in situ* de tensoactivo que bajo ciertas condiciones conduce a la formación de un número de partículas del orden de magnitud de las obtenidas mediante nucleación micelar.

Introducción

Reese y col.^{1,2} han reportado la síntesis de partículas de poliestireno “monodispersas” mediante polimerizaciones en emulsión libres de tensoactivo utilizando pequeñas cantidades de un monómero bifuncional iónico (aunque no mencionan el criterio cuantitativo de monodispersidad). Por otra parte, Kim y col.³ estudiaron la copolimerización del estireno con un monómero de este tipo, el estireno sulfonato de sodio (NaSS), pero utilizaron un sistema redox como iniciador. En contraste con Reese y col., Kim y col. no reportan haber obtenido DTP monodispersas. En este trabajo se estudia el efecto de la concentración de NaSS tanto en presencia como en ausencia de tensoactivo (Aerosol MA80) y utilizando persulfato de potasio (KPS) como iniciador, con la finalidad de evaluar si su presencia puede ser benéfica en este sistema en particular para obtener látices de baja polidispersidad como reclaman Reese y col. Se estudiaron dos concentraciones de NaSS, el 1% y el 5% respecto al monómero total.

Sección Experimental

El tensoactivo Aerosol MA-80 (Cytec), el iniciador KPS y el NaSS (ambos de Aldrich) se utilizaron tal cual se recibieron del proveedor. El nitrógeno (N₂) utilizado para remover el oxígeno del reactor fue grado UAP (Infra). El monómero estireno (St) fue destilado a presión reducida para remover el inhibidor y almacenado en refrigeración. Se utilizó agua destilada desionizada para todas las polimerizaciones.

Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de fondo plano con capacidad de 1 litro, de 10 cm de diámetro, con chaqueta, equipado con válvula de muestreo. Se utilizan dos impulsores de cuatro aspas colocados a una separación de 1 cm,

con inclinaciones de 45° y 7 cm de diámetro, el impulsor se colocó a 2 cm del fondo del reactor. La velocidad de agitación fue de 500 rpm antes de empezar la reacción y 200 rpm durante la polimerización. La temperatura se controló a $70^{\circ} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ por medio de un sistema de calentamiento – enfriamiento integrado a la chaqueta del reactor con ayuda de un proceso de control en cascada.

Se adicionó el agua y el emulsificante al reactor bajo agitación hasta disolución total del segundo. A continuación se añadió el monómero y se empezó el calentamiento. Cuando la temperatura de reacción se estabilizó a 70°C , la mezcla de reacción fue burbujeada con N_2 durante 20 min, antes de inyectar el iniciador, el cual se disolvió previamente en 10 g de agua desionizada. La corriente de N_2 se mantuvo durante toda la reacción.

Se tomaron muestras periódicamente para análisis por gravimetría, tamaño promedio de partícula y DTP. La reacción en las muestras tomadas se inhibió con una solución acuosa de hidroquinona al 4%.

Las muestras para tamaño de partícula fueron diluidas inmediatamente con una solución de tensoactivo con una concentración por debajo de la CMC, para posteriormente ser analizadas por DLS en un equipo Autosizer 4700 equipado con un láser de Argón (50W) de 488 nm de longitud de onda, modelo 2213, de Malvern Instruments, el ángulo de medición fue de 90° . Mediante STEM se midieron las DTPs. El número de partículas (N) se calcula de manera convencional^{3,11,41} a partir de la conversión de monómero y de la DTP.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestra tanto la evolución de la conversión (Fig. 1A), así como la evolución de N (Fig. 1B) para polimerizaciones libres de tensoactivo. En dicha figura se observa que el añadir 1% de NaSS aumenta la velocidad de polimerización con respecto a la corrida libre de tensoactivo. Esto es consistente con lo reportado por Kim y col.³, quienes encontraron que en el intervalo de 1% a 5% la R_p también aumenta. Sin embargo, en el presente estudio se encontró que cuando se añade el 5% de NaSS la R_p disminuye.

Kim y col.³ proponen que el aumento en la R_p cuando se utiliza el NaSS, es debido al efecto gel originado por el incremento de viscosidad causado por la asociación iónica de los grupos polares de las moléculas de NaSS. Si bien no puede descartarse esta posibilidad, la diferencia en el valor de N entre la corrida de referencia (libre de tensoactivo y en ausencia de NaSS) y la corrida utilizando 1% de NaSS es de dos órdenes de magnitud (ver Fig.1B), lo que por sí solo puede explicar la diferencia en R_p entre ambas polimerizaciones. El valor de N para estas corridas son del orden de 10^{12} y 10^{13} , respectivamente, lo que indica que la formación de partículas ocurrió por el mecanismo de nucleación homogénea-coagulativa.

Para la corrida con mayor contenido de NaSS (5%) y a bajas conversiones, N llega a un máximo en 10^{16} partículas/cm³ de agua lo que sugiere que en este caso la nucleación fue predominantemente por el mecanismo micelar. Puesto que no se añadió tensoactivo en estas polimerizaciones resulta evidente que pudiera haber ocurrido formación *in situ* de tensoactivo al co-polimerizarse el NaSS y el St en la fase acuosa y que estos oligómeros formados se asociaran para formar micelas.

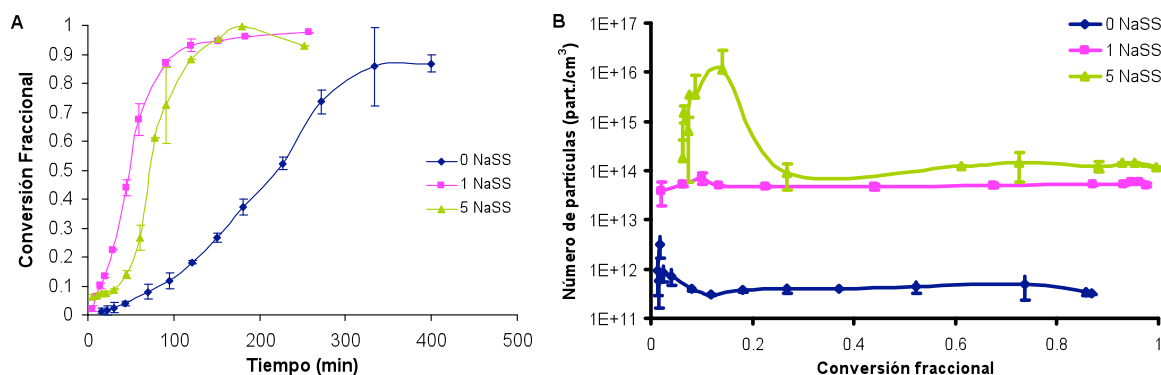


Figura 1. Evolución de A) la conversión de monómero y B) el número de partículas, para polimerizaciones en emulsión libres de tensoactivo a 70°C, $M_0 = 52$ g/l e $I_0 = 2.5$ g/l. Donde el 0, 1 y 5 NaSS representa el porcentaje de NaSS del monómero total.

También resulta evidente que el altísimo valor de N ocasionó coagulación limitada que redujo el número de partículas y por lo tanto hizo más lenta la polimerización asemejándose a la corrida con 1% de NaSS. La rapidez de coagulación (dN/dt) esta dada por:

$$\frac{dN}{dt} = -K_c N^2$$

Donde K_c es el coeficiente de coagulación cuyo valor depende en buena medida por la densidad de carga superficial en las partículas y por lo tanto del contenido de NaSS. Cuanto mayor es este contenido las partículas son coloidalmente más estables (K_c es relativamente bajo) por lo que durante la etapa de nucleación N puede alcanzar valores mayores pero eventualmente esto vuelve contraproducente porque se incrementa la probabilidad de colisiones entre partículas la cual es proporcional a N^2 .

Es claro que el NaSS esta aportando cargas que impactan en la estabilidad coloidal del sistema de la misma manera en la que actúa un tensoactivo aniónico, por lo que se esperaría que el efecto de la presencia de NaSS en la DTP fuera cualitativamente similar al efecto del tensoactivo. En la Figura 2A se muestran las DTPs finales que se obtuvieron con los diferentes porcentajes de NaSS utilizados (en ausencia de tensoactivo). Al comparar estas distribuciones con aquellas obtenidas en presencia de tensoactivo MA80 (Fig.2B) se puede notar que al incrementarse tanto el contenido de NaSS como de MA80 aumenta también la polidispersidad, lo que confirma lo expresado al inicio de este párrafo.

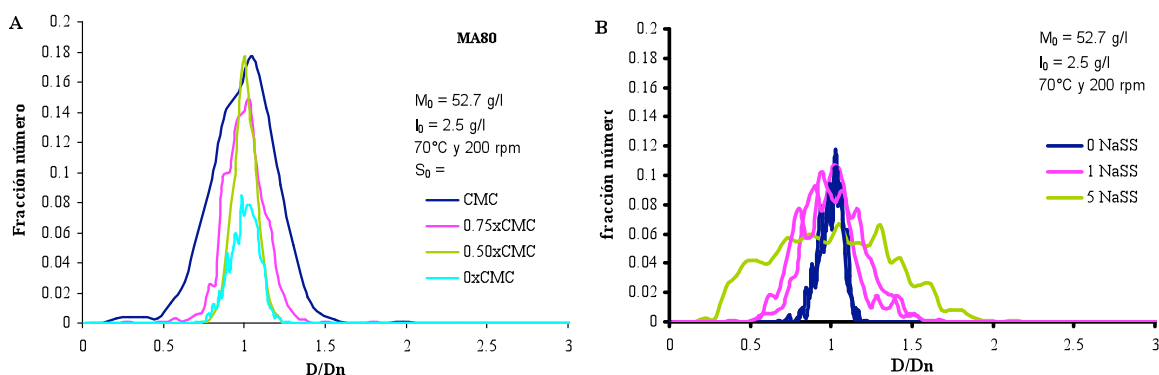


Figura 2. DTP's normalizadas con el diámetro promedio en número para polymerizaciones en emulsión de estireno A) en presencia de MA80 sin NaSS y B) libres de tensoactivo variando la concentración de NaSS.

Así mismo se realizaron polymerizaciones en emulsión de estireno y NaSS en presencia de tensoactivo, en este caso se estudiaron las mismas concentraciones de NaSS que en el caso de las polymerizaciones libres de tensoactivo. Las concentraciones de MA80 utilizadas fueron igual a la CMC y $0.5 \times \text{CMC}$. El comportamiento obtenido fue el esperado, es decir tanto en la CMC y a $0.5 \times \text{CMC}$ cuanto mayor es la concentración de NaSS mayor es la R_p , así mismo el valor de N . Como se observa en la Figura 3, el añadir NaSS provoca que se amplíe la DTP siendo más marcado este efecto para las polymerizaciones realizadas por debajo de la CMC. Estos resultados tienen sentido porque en la medida que haya más disponibilidad de moléculas de MA80, la participación de éstas en la nucleación y estabilidad coloidal del sistema es mayor.

Los resultados obtenidos son consistentes con los reportados por Kim y col.³, en el sentido de que al aumentar el contenido de NaSS se incrementa la polidispersidad por lo que no parece factible que la adición de este monómero ayude a disminuirla, al menos para el contenido de polímero estudiado.

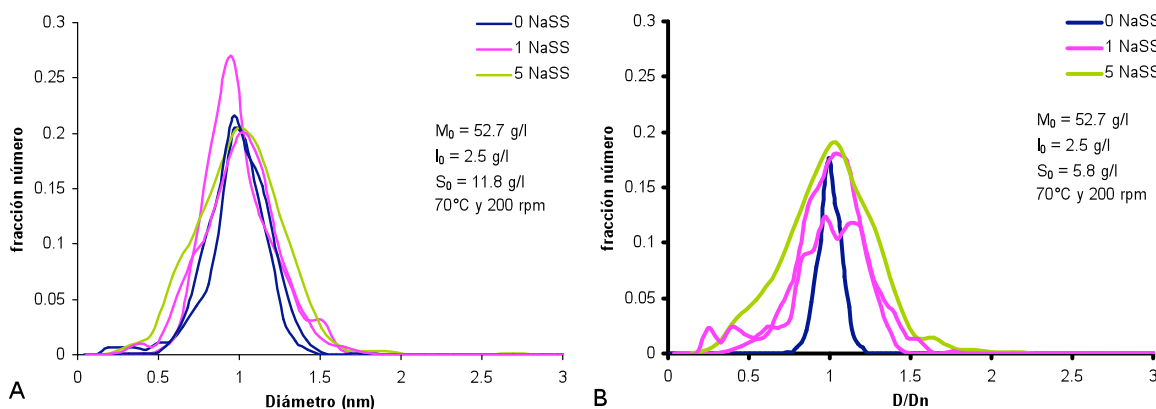


Figura 3. DTPs normalizadas con el diámetro de partícula para polymerizaciones en emulsión de estireno en presencia de NaSS y MA80 A) $S_0 = \text{CMC}$ y B) $S_0 = 0.5 \times \text{CMC}$, a 70°C , $I_0 = 2.5 \text{ g/l}$ y $M_0 = 52.7 \text{ g/l}$.

Conclusiones

La incorporación de un co-monomero iónico como el NaSS a la polimerización en emulsión de estireno a bajos contenidos de sólidos tiene un efecto similar al de añadir más tensoactivo en cuanto a que ayuda a mejorar la estabilidad coloidal del sistema y a que puede dar lugar a la formación de un mayor número de partículas. Se cree que esto es debido a la generación in situ de moléculas anfífilas que, si su concentración es lo suficientemente altas, originan la formación de micelas y por lo tanto hacen factible la nucleación micelar. La presencia de NaSS también tiene impacto en la amplitud de la DTP, ya que esta se hace más ancha, tanto en polimerizaciones libres de tensoactivo como en presencia de éste.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACYT el financiamiento de esta investigación (Proyecto 62041) así como la beca de doctorado para L. Farías Cepeda.

Referencias

1. Reese, C. E.; Guerrero, C. D.; Weissman, J. M.; Lee, K.; Asher, S. A. *Journal of Colloid and Interface Science* 2000, 232, 76-80.
2. Reese, C. E.; Asher, S. A. *Journal of Colloid and Interface Science* 2002, 248, 41-46.
3. Kim, J. H.; Chainey, M.; El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. W. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1992, 30, 171-183.

ESTUDIO DE LA INDUCCIÓN DE FASE β EN POLIPROPILENO ISOTÁCTICO EN UN EXTRUSOR MONOHUSILLO

F. Navarro-Pardo¹, T. Lozano-Ramírez², H. de-Alva-Salazar¹ y A. B. Morales-Cepeda¹

¹Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, División de Estudios de Posgrado e Investigación, J. Rosas y J. Ureta s/n Col. Los Mangos. Cd. Madero, Tamaulipas, C. P. 89440, México.

²Universidad Autónoma de Tamaulipas, Facultad de Ingeniería.,

fabynavpard@gmail.com, tomas.lozano@polymtl.ca, abmoralesc@prodigy.net.mx

1. Resumen – En este estudio se logró la inducción de la fase β de polipropileno isotáctico a través de un esfuerzo cortante en un extrusor monohusillo, al procesarse a 4 diferentes velocidades del husillo (de 20 a 80 rpm), utilizando dos geometrías diferentes de filtro en forma de capilares de 2 mm, una corta y otra larga, con dado de cinta. La capacidad y efectividad de la inducción de la fase cristalina β fue probada mediante las técnicas de DSC y PLM. Los análisis mostraron que las condiciones bajo las cuales se obtiene la mayor cantidad de la fase β son a 20 rpm con filtro corto, donde el contenido de la fase se observa una tendencia a disminuir a medida que la velocidad del husillo aumenta (de 13% a 0.89%) con lo que se comprobó que la técnica y geometría del filtro favorece la formación de esta fase.

2. Introducción

El polipropileno (PP) es un termoplástico que es ampliamente utilizado en aplicaciones industriales y comerciales. El polipropileno isotáctico (iPP) cristaliza en tres formas: α , (monoclínica), β (hexagonal) y γ (triclínica) [1]. La forma α es la que se encuentra comunmente en el iPP [2], sin embargo la forma β tiene mayor resistencia al impacto, mejor elongación al rompimiento, mayor ductibilidad y otras propiedades que el polipropileno comercialmente disponible no las provee [3]. Ésta fase puede ser obtenida a través de la técnica de gradiente de temperatura, por adición de agentes nucleantes y por la aplicación de un esfuerzo cortante [4]. Se conoce que las condiciones de procesamiento influyen de manera considerable a la velocidad de solidificación, la morfología y las propiedades del material, es por eso que se han realizado diversos estudios, aplicando un esfuerzo cortante a través de reómetros, estudios in-situ en microscopios de luz polarizada y de difracción de rayos X [5-7]. El objetivo de este trabajo es comprobar que la fase β de polipropileno isotáctico puede ser obtenida mediante la utilización de sistemas y prácticas de nivel industrial a través de un esfuerzo cortante en un extrusor monohusillo, al procesarse a 4 diferentes velocidades del husillo (de 20 a 80 rpm), utilizando dos geometrías diferentes de filtro en forma de capilares de 2 mm, una corta y otra larga y con dado de cinta.

3. Sección Experimental

3.1 Material y equipo

El iPP usado fue grado extrusión, el cual fue procesado en un extrusor monohusillo marca Beutelspacher, con un dado de cinta (25mm de largo y 3 mm de espesor). Los experimentos fueron llevados a cabo a 20, 40, 60 y 80 rpm. El perfil de temperatura fue 190, 195, 200 y 210 °C de la tolva al dado del extrusor. El iPP fue procesado utilizando dos diferentes tipos de filtro de capilares de 2mm de diámetro, uno corto de 10 mm de largo y otro de 15 mm de largo, (Figura 1).



Figura 1 – Filtros capilares,

3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Las muestras fueron analizadas en un DSC marca Perkin-Elmer (Pyris 1), en donde fueron calentadas de 50 a 200°C a una velocidad de 10°C/min, para posteriormente ser enfriadas a la temperatura inicial, a una velocidad de 50°C/min. El porcentaje de la fase β de las muestras fue obtenido por el método propuesto por Li y col. (1998) [8].

3.3 Microscopía de luz polarizada (PLM)

Se analizaron películas bajo luz polarizada utilizando un microscopio Zeiss, con objetivos de 10x, las fotografías fueron tomadas con una cámara digital Samsung ES10. Las películas fueron obtenidas utilizando pequeñas muestras que fueron presionadas entre dos placas de acero en una prensa caliente a 400°F, a 6 MT por 5 minutos posteriormente las placas fueron llevadas a una prensa a temperatura ambiente donde se dejaron enfriar a 7000 psia durante 4 minutos.

4. Resultados y Discusión

Para comprobar la efectividad de la técnica y el efecto que proporciona el filtro del extrusor, se procesaron muestras de iPP sin filtro, (Figura 2). Los resultados obtenidos a través de DSC muestran el pico de fusión de la fase α , así como alrededor de la temperatura de fusión de la fase β se observa un pico muy débil, lo cual puede ser atribuido al esfuerzo cortante producido por la rotación del husillo, sin embargo éste no llegó al límite necesario para inducir una cantidad de fase β significativa, por lo que es imposible de cuantificar. En los termogramas de las muestras de iPP procesadas a través de las diferentes velocidades con los dos diferentes tipos de malla (Figura 3), se observan picos alrededor de 142°C y 158°C atribuidos a la fusión de los cristales α y β . Los termogramas muestran que la velocidad de rotación del husillo junto con el filtro tienen un efecto positivo en la formación de la fase β . El calor de fusión total fue integrado de 70 a 170°C con lo que se obtuvo el contenido de fase β correspondiente para cada caso.

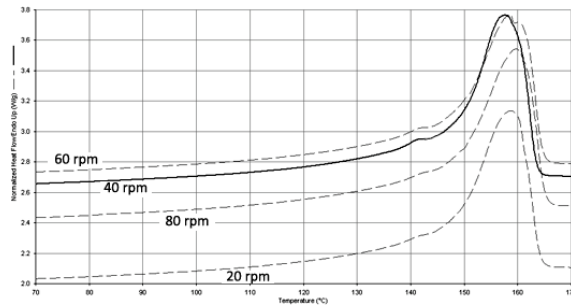


Figura 2 – Termogramas de DSC sin filtro, a las 4 velocidades de rotación del husillo.

Para las muestras procesadas con filtro largo, el contenido máximo de fase β obtenido fue de 13 % correspondiente a la velocidad de husillo de 20 rpm, consecuentemente este contenido sufre una disminución a medida que se aumenta la velocidad, para dar un 8.4% para 40 rpm y 7% para 60 rpm, hasta llegar a un mínimo de 0.85 % a la máxima velocidad del husillo a la cual fue procesado el iPP. Este comportamiento concuerda con investigaciones realizadas por G. Eder y col. [11] en donde a bajas velocidades de corte favorece la formación de las estructuras esferulíticas. Lo anterior también puede ser atribuido a que existe un tiempo de residencia necesario para proporcionar el mínimo esfuerzo cortante para la formación de los cristales β . El comportamiento anterior difiere en las muestras procesadas con filtro largo, en donde se aprecia un comportamiento de campana en relación al contenido de la fase β y la velocidad, ya que a una velocidad de husillo de 20 rpm la velocidad de corte no fue suficiente como para inducir una cantidad de fase β (4%) tan apreciable como con el filtro corto, sin embargo el contenido aumenta en el caso de las velocidades intermedias, de 40 y 60 rpm (7 % y 5 % respectivamente) para posteriormente a 80 rpm caer a 0% donde no se logró la inducción de la misma, lo anterior se puede deber al tiempo de residencia necesario para provocar el esfuerzo cortante necesario para la alineación de las cadenas en cristales β y a un posible gradiente de temperatura a lo largo del filtro que en este caso proporciona un efecto negativo a la formación de la fase.

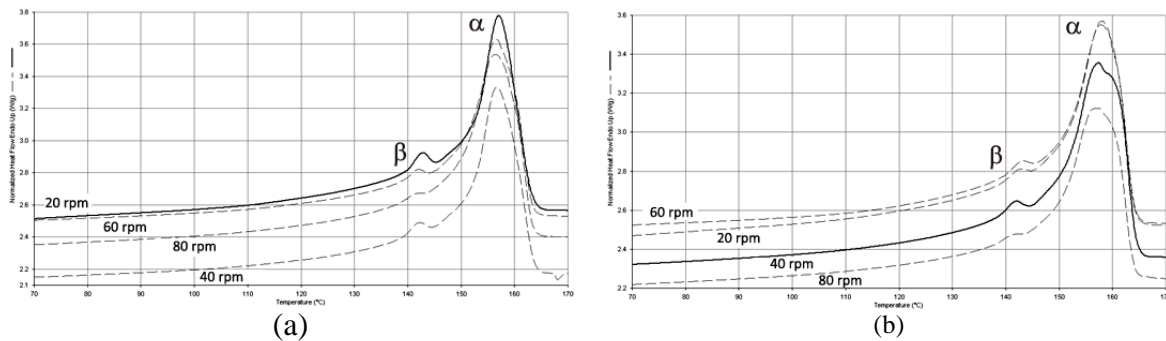


Figura 3 – Termogramas de DSC (a) filtro corto, (b) filtro largo

Los análisis de las películas en el microscopio de luz polarizada corroboran la presencia de las esferulitas de la fase β , en donde se obtuvo una mayor densidad para las películas de 20 rpm con filtro corto y 40 rpm con filtro largo (Figura 4).

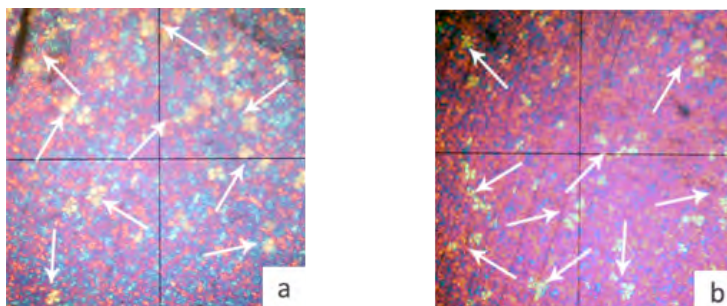


Figura 4 – Micrografías de luz polarizada de muestras (a) con FC a 40 rpm y (b) con FL a 80 rpm.

5. Conclusiones

Mediante este trabajo se corroboró la eficiencia de la técnica de un esfuerzo cortante a través de un extrusor monohusillo y además se comprobó que la utilización de un filtro influye de manera positiva en la formación de la fase β . Se encontraron las condiciones óptimas que proporcionaron el esfuerzo cortante necesario para la inducción de la fase en donde al trabajar con un filtro capilar de 2 mm de diámetro y 10 mm de largo a una velocidad del husillo de 20 rpm se logró obtener un contenido de 13 % de cristales β .

6. Agradecimientos

A CONACyT por la beca otorgada con número 21833. Al ITCM y la Facultad de Ingeniería de la UAT por permitir el uso de sus instalaciones.

7. Referencias

1. H. D. Keith y F.J. Padden; *J. Poly. Sci.* 1959, *41*, 525-528.
2. F.J. Padden y H. D. Keith; *J. App. Phys.* 1959, *30*, 1479.
3. G. Shi, J. Zhang y H. Jing, US Patent 5 231 136, 1993, disponible en línea.
4. J. Varga en *Crystallization, melting and supermolecular structure of isotactic polypropylene*, in *Polypropylene, Structure blends and composites (I): Structure and Morphology*, J. Karger- Kocsis, Ed. Chapman & Hall, Cambridge, 1995; 56-115.
5. M. R. Nobile, L. Bove y E. Somma; *J. Poly. Eng. Sci.* 2005, *45*, 153-164.
6. H. Dragaun, H. Hubeny, y H. Muschik; *J. Pol. Sci. Phys* 1977, *15*, 1779-1789.
7. A. Nogales, B.S. Hsiao, R. H. Somani, S. Srinivas, A. H. Tsou, F. J. Balta-Calleja y T. A. Exquerra; *J. Polymer* 2001, *42*, 5247-5256.
8. J. X. Li y W. L. Cheung ; *Polymer* 1998, *39*, 6935-6940.
9. J. Braun, H. Wippel, G. Eder, H. Janeschitz-Kriegl; *J. Poly. Eng. Sci.* 2003, *43*, 188-203.

ATRP Inversa de Estireno con el Nuevo Complejo Cp*RuCl₂P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph.

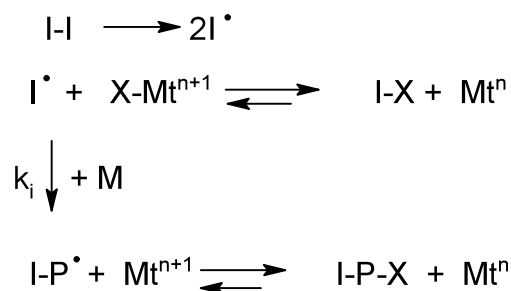
Rosales Velázquez Claudia Patricia*,¹ Villanueva Rendón Alma Delia,¹ Maldonado Textle Hortensia,¹ Torres Lubián, José Román,¹ Saldívar Guerra Enrique.²

1) Departamento de Síntesis de Polímeros, yaya_cprv77@hotmail.com; almavillanueva@gmail.com; hmaldona@ciqa.mx; rtorres@ciqa.mx; 2) Departamento de Procesos de Polimerización, esaldivar@ciqa.mx CIQA, Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo Coah., C.P. 25100, México.

Resumen: Se sintetizó y caracterizó el nuevo complejo de Ru(III) Cp*RuCl₂P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph (**1**) y se estudió su actividad catalítica en la polimerización de estireno por ATRP inversa. Se encontró que la presencia de la cadena perfluorada en la fosfina coordinada al rutenio, promueve buena solubilidad del catalizador en disolventes de baja polaridad como el hexano. Así, la polimerización de estireno a 90°C en tolueno y en hexano proceden con velocidades de polimerización similares y bajo un régimen de polimerización radicalica controlada, como lo evidenciaron el crecimiento lineal de los pesos moleculares promedio en número en función de la conversión de monómero y los índices de polidispersidad en el intervalo de 1.26 a 1.15.

Se obtuvieron conversiones del orden del 84% después de 50 hrs de reacción, lo que indica en general una polimerización lenta. Se estudio el efecto de la fosfina perfluorada libre en el medio de polimerización, pues se suponía que ésta era indispensable para la formación *in situ* de la especie activadora de Ru(II), sin embargo la adición de un equivalente de la fosfina respecto al catalizador **1** no tuvo efecto alguno tanto en la velocidad como en el control de la polimerización, por lo que la especie activa de Ru(II) debe tener coordinada sólo una fosfina.

Introducción: A la fecha, se han reportado pocos estudios del uso de compuestos organometálicos de naturaleza paramagnética de Ru(III) en reacciones radicalicas de adición por transferencia de átomo (ATRA), una reacción muy relacionada e incluso considerada antecesora de la polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP). Es el grupo de Severin^{i, ii} quien recientemente ha reportado el uso de complejos de formula Cp*RuCl₂(PR₃) (R = p-C₆H₄Cl, Ph, n-Bu y Cy) como catalizadores en reacciones de ATRA inversa, donde para generar la especie activa se recurre al uso de agentes reductores como el AIBN y el magnesio metálico. Hasta donde sabemos, no existen reportes donde se usen complejos de Ru(III) como catalizadores para la ATRP inversa, si en cambio, existen estudios de ATRP inversa con catalizadores a base Cu(II)^{iii, iv}, Ni^v, Fe(III)^{vi}, Mo(III)/Mo(IV)^{vii} y Co(II)^{viii}. En el mecanismo de ATRP inversa, se parte del catalizador en su estado de oxidación alto y se reduce *in situ* por acción de un agente reductor, que puede ser el mismo iniciador radicalico, Esquema-1.



Esquema-1 Mecanismo de iniciación propuesto en ATRP inversa.

En los pasos subsecuentes, la especie durmiente I-X o I-P es activada por el catalizador en su estado de oxidación bajo, de manera normal como en una ATRP directa, estableciendo el equilibrio redox necesario para conducir a una polimerización controlada.

Sección Experimental:

La síntesis del complejo $\text{Cp}^*\text{RuCl}_2\text{P}[4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{(CF}_2)_5\text{CF}_3]_2\text{Ph}$ (**1**), se llevó a partir de $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_n$ (298 mg, 0.097 mmol) y $\text{C}_{34}\text{H}_{21}\text{F}_{26}\text{P}$ (**2**) (1.4 g, 1.46 mmol, 1.5 equiv.) en EtOH (30 mL.). La reacción se agitó a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón aproximadamente 1.5 h., después el crudo de reacción fue filtrado a vacío, seguido de una serie de lavados con EtOH y THF, después fue llevado a sequedad, obteniendo un polvo de color ladrillo con un rendimiento del 65%, el cual fue caracterizado por $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 ; r.t.; δ =ppm), 24.8 (s ancho, 9.64 H); 14.6 (s ancho, 1.09 H); 9.0 (s ancho, 1.47 H); 6.62 (s ancho, 3.43 H); 4.43 (s ancho, 1.86 H); 3.35 (s ancho, 3.33 H); 2.84 (s ancho, 1 H); 2.32 (s ancho, 1 H); 1.48 (s ancho, 2 H).

Cinética de polimerización de estireno con **1** como catalizador. Se realizó en tubos tipo Schlenk independientes provistos con una llave de teflón. Se preparó una solución madre formada por disolvente (tolueno o hexano) y monómero $[\text{St}]_0 = 6.7 \text{ M}$. Posteriormente se toman alícuotas de un mililitro y se inyectan a cada tubo Schlenk, en el cual previamente contenía el complejo **1** como catalizador (20 mg, $1.6 \times 10^{-5} \text{ mol}$), AIBN como iniciador (2.78 mg, $1.6 \times 10^{-5} \text{ mol}$) y Zn en polvo, en el caso de las cinéticas que llevaron este reactivo. Posteriormente cada tubo se desgasificó por medio de tres ciclos de congelación-vacío-descongelamiento. Después los tubos se metieron en un baño de aceite a una temperatura de reacción de 90°C . Cada tubo Schlenk fue retirado a diferentes tiempos parando la reacción enfriando el tubo a la temperatura del hielo de agua. Después, se precipitó el polímero en metanol (50 mL.), se filtró, secó y pesó para obtener así su conversión mediante gravimetría. Los polímeros fueron caracterizados mediante cromatografía de permeación en gel.

Resultados y Discusión:

Uno de los objetivos al obtener el catalizador **1** el cual en su estructura contiene una fosfina terciaria con cadena perfluorada era incrementar su solubilidad en solventes no polares y así realizar las polimerizaciones controladas en solventes más baratos y más amigables con el medio ambiente, como también explorar su actividad en la polimerización de estireno en scCO_2 . Así entonces, se logró la síntesis del complejo **1** como un sólido color ladrillo muy estable al aire y soluble en solventes polares y no polares. La caracterización de **1** por $^1\text{H-RMN}$ da señales anchas y con un intervalo en los desplazamientos químicos de 0 a 25 ppm lo que indica la naturaleza paramagnética del complejo.

Se prosiguió con el estudio de la polimerización de estireno por ATRP inversa con **1** como catalizador en tolueno y hexano como disolventes. Las polimerizaciones se ensayaron a la concentración de reactantes de; $[\text{St}]_0 = 6.7 \text{ M}$, $[\text{AIBN}]_0 = 16.9 \text{ mM}$, $[\mathbf{1}]_0 = 16.9 \text{ mM}$, lo cual nos da una relación molar de 396/1/1. También se estudio el efecto de Zn metálico como agente reductor externo y de la $\text{P}[4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{(CF}_2)_5\text{CF}_3]_2\text{Ph}$ (**2**) como ligante de coordinación, en cuyo caso se adicionaron en concentración de; $[\text{Zn}]_0 = 33.9 \text{ mM}$ y $[\mathbf{2}]_0 = 16.9 \text{ mM}$.

En la Figura-1 se muestran el comportamiento de conversión y del logaritmo de la concentración instantánea de monómero respecto al tiempo, bajo las condiciones ya mencionadas.

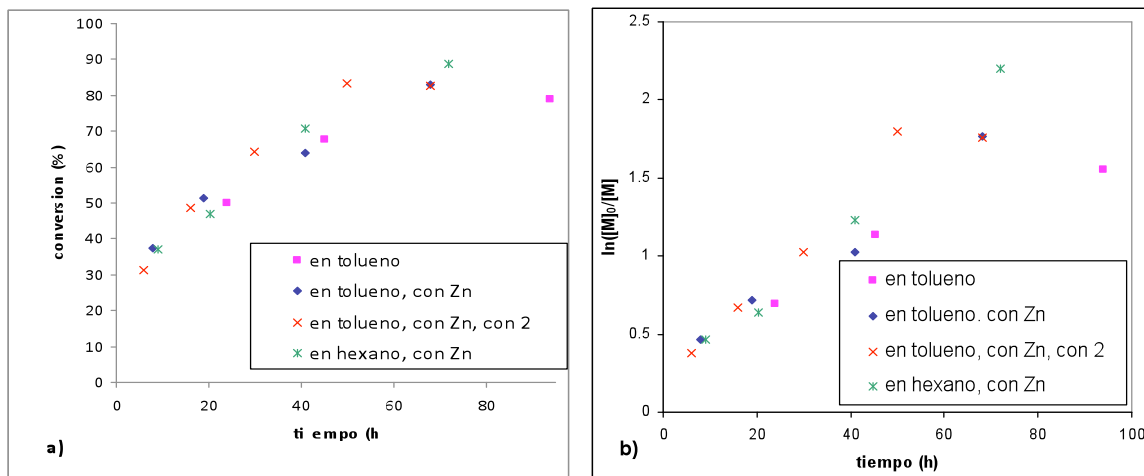


Figure 1. a) Conversión b) concentración instantánea de monómero respecto a la conversión del monómero en la polimerización de estireno por ATRP inversa a 90°C. $[St]_0 = 6.7$ M, $[AIBN]_0 = 16.9$ mM, $[1]_0 = 16.9$ mM, $[Zn]_0 = 33.9$ mM y $[2]_0 = 16.9$ mM.

Como puede observarse, la velocidad de polimerización (R_p) para las cuatro cinéticas realizadas es prácticamente igual. Pequeñas diferencias como son; la caída de la conversión para las cinéticas realizadas en tolueno respecto a la que se hizo en hexano que presenta una velocidad más constante. En general, se obtiene un comportamiento lineal en el gráfico del $\ln([M]_0/[M])$ vs tiempo (Figura 1-b) lo que sugiere que la velocidad de polimerización es de primer orden respecto a la concentración de monómero y con una concentración de radicales propagantes constante, como es común observar en las polimerizaciones por ATRP directa. También puede inferirse un periodo de alta velocidad, en el intervalo de 0 a 8 hrs, que seguramente es debido a una alta concentración de radicales iniciantes generados por la especie activa, para después pasar a un periodo de velocidad constante, de 8 a 70 hrs, donde existe una concentración estacionaria de radicales propagantes.

Respecto al control obtenido en el crecimiento de las cadenas poliméricas, en la Figura-2 se muestra como varía el $M_n(GPC)$ en función de la conversión de monómero. Los pesos moleculares promedio en número crecen linealmente con la conversión y con valores muy parecidos en las cuatro cinéticas, lo que refleja que hay un proceso controlado. El efecto del Zn metálico como agente reductor es nulo, pues no se observó ningún efecto tanto en la velocidad (Figura-1) como en el control del crecimiento de los $M_n(GPC)$'s (Figura-2), lo cual implica que la reducción de Ru(III) a Ru(II) debe ser ocasionada en su totalidad por el iniciador AIBN, Esquema-2.

La adición de un equivalente respecto a catalizador de la fosfina (**2**) al medio de polimerización, tampoco ejerce ningún efecto tanto en la velocidad como en el control de la polimerización.

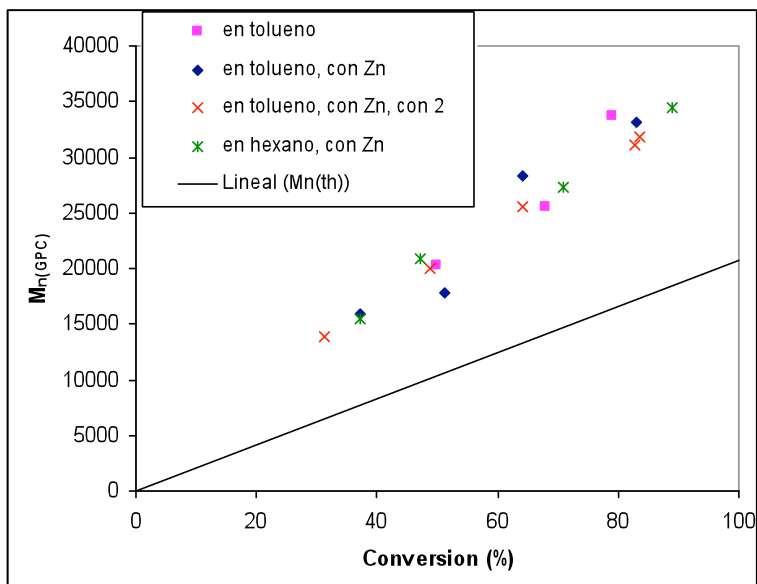
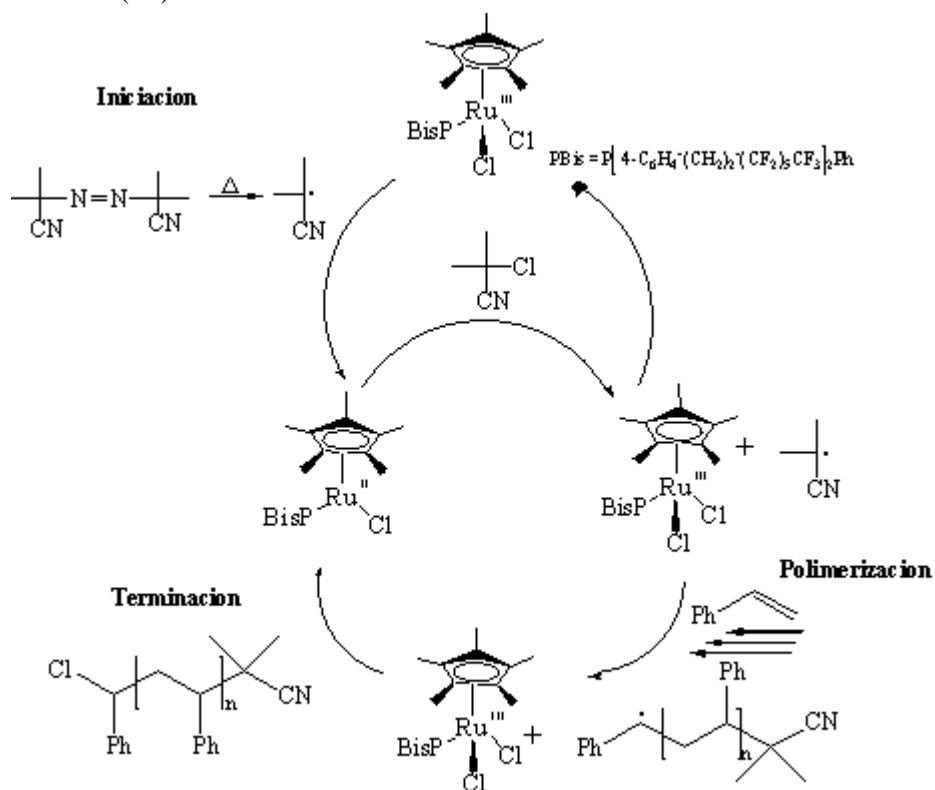


Figura-2. Dependencia del $M_{n(\text{exp})}$ con la conversión de monómero en la polimerización de St por ATRP inversa a 90 °C. $[St]_0 = 6.7 \text{ M}$, $[AIBN]_0 = 16.9 \text{ mM}$, $[1]_0 = 16.9 \text{ mM}$, $[Zn]_0 = 33.9 \text{ mM}$ y $[2]_0 = 16.9 \text{ mM}$.

Esto implica que la especie de Ru(II) responsable de la activación del enlace carbono-cloro en la especie durmiente es una especie coordinadamente insaturada de 16 electrones, Esquema-2, de manera análoga a lo propuesto en las reacciones de ATRA catalizadas con compuestos de Ru(III).^{i,ii}



Esquema-2. Mecanismo de polimerización de St por ATRP inversa con **1** como catalizador.

De la Figura-2, también se observa que los $M_n(\text{GPC})$'s crecieron por arriba de los $M_n(\text{th})$'s indicando que la eficiencia de iniciación es menor a uno, de hecho se observan valores en promedio de 0.5, lo que indica que la mitad de las moléculas de iniciador (AIBN) iniciaron cadenas en crecimiento, y la otra mitad originaron reacciones de disproporsionación inducidas probablemente por la misma especie paramagnética de Ru(III).

En la figura-3 se muestran las curvas de GPC para las cinéticas de polimerización de St sin y con la fosfina (2) para observar el efecto de este ligante en el control de la polimerización. Observando que las curvas son monomodales y simétricas, reflejando la estrecha distribución de los pesos moleculares e indicando que el equilibrio dinámico entre las especies activas y durmiente ocurre rápido.

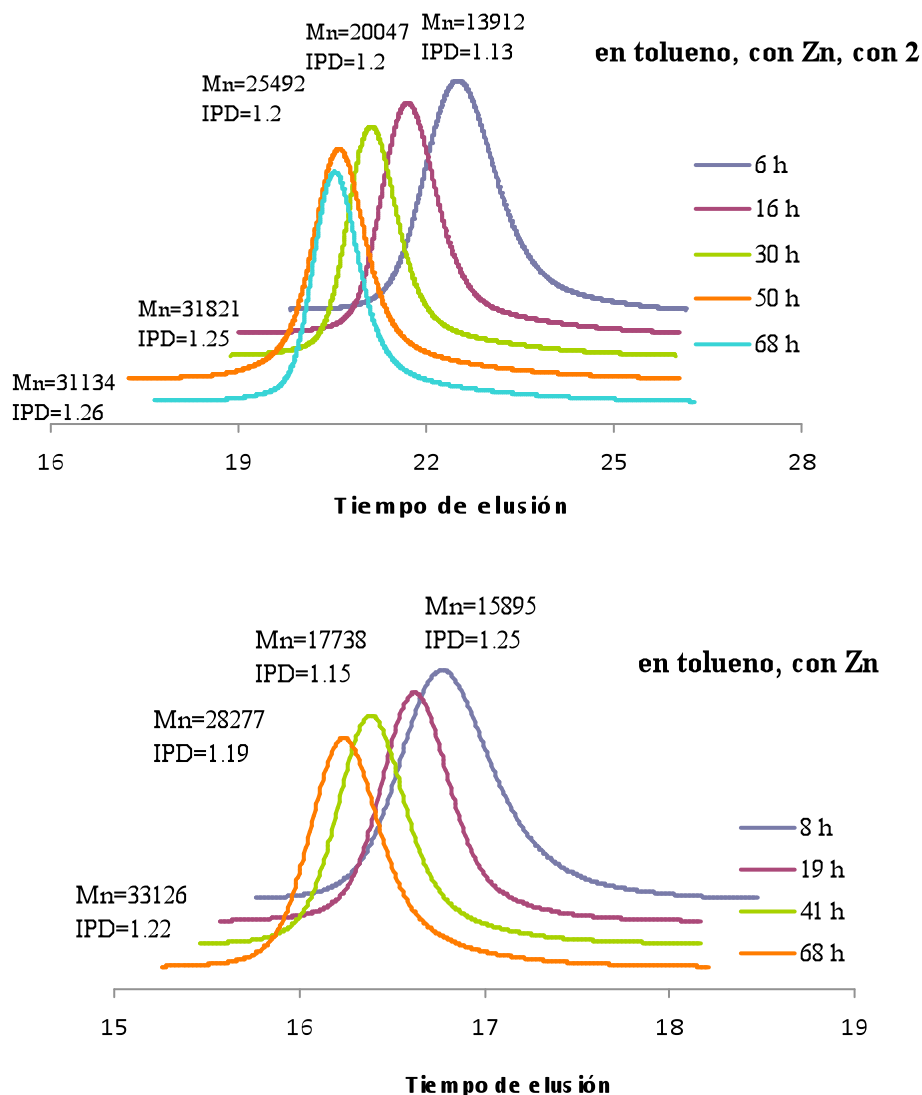


Figure-3. Curvas de GPC del PSt obtenido vía ATRP inversa a 90°C.

Conclusiones:

Se sintetizó y caracterizó el nuevo complejo $Cp^*RuCl_2P[4-C_6H_4-(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3]_2Ph$ (**1**), de estructura medio sándwich y se estudió su actividad catalítica en la polimerización de estireno por ATRP inversa, con AIBN como iniciador. La cadena perfluorada presente en la fosfina coordina al átomo de Ru en el complejo **1**, le provee de buena solubilidad en disolventes no polares como el hexano, donde se observó que la velocidad y control de la polimerización fueron prácticamente iguales que las obtenidas en tolueno. El análisis de las cinéticas de polimerización de estireno con **1** como catalizador indicaron que la polimerización procede como una radicalica controlada pues los pesos moleculares crecieron linealmente con la conversión, con velocidades de polimerización de pseudo primer orden respecto la concentración de monómero y con índices de polidispersidad estrechos (1.26 a 1.15).

Se detectaron reacciones laterales del iniciador AIBN, pues la eficiencia de iniciación fue del 0.5. Se encontró que la especie activadora de las especies durmientes, es una especie de Ru(II) coordinadamente insaturada conteniendo sólo una fosfina coordinada. El Zn metálico como agente reductor externo, tampoco mejora el control y velocidad de polimerización por que el paso de reducción de Ru(III) a Ru(II) es promovido por el iniciador AIBN.

Agradecimientos: Los autores agradecen al conacyt por el apoyo del proyecto CB-2007/84093 y por la beca de maestría No. 213216.

Referencias:

-
- ⁱ L. Quebatte; K. Thommes; K. Severin *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 7440-7441
- ⁱⁱ K. Thommes; B. Icli; R. Scopelliti; K. Severin *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 6899-6907
- ⁱⁱⁱ J. S. Wang; K. Matyjaszewski *Macromolecules* 1995, 28, 7572-7573
- ^{iv} J. Xia; K. Matyjaszewski *Macromolecules* 1997, 30, 7692-7696
- ^v J. Hua; B. Jia; L. Y Zhong; X. L. Haiqiang; D. Chen *Hecheng Xiangjiao Gongye* 2003, 26(6),378
- ^{vi} C. Hou; R. Qu; J. Chunnuan; W. Chunhua; W. Chengguo *Polymer International* 2006, 55(3), 326-329.
- ^{vii} F. Stoffelbach; J. Claverie Poli, R.; *Comptes Rendus Chimie* 2002, 5(1), 37-42
- ^{viii} M. S. Weiser; R. Muelhaupt *PMSE Preprints* 2004, 91, 761-762.

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO VISCOELASTICO EN MEZCLAS DE ASFALTOS-POLIMEROS: EFECTO DE LA HIDROGENACION DE SBS

G. García-Guzmán¹, L. Medina-Torres¹, H. Xicotencalt-Serrano¹, R. Herrera-Nájera^{1*}, F. Calderas-García²

^{1*} Facultad de Química, Edif. E, Universidad Nacional Autónoma de México, C.P.04510, México., D.F.
e-mails: gustavo.gar.guz.iq@gmail.com, luismt@servidor.unam.mx, shugox@yahoo.com.mx,

*rherrern@servidor.unam.mx

² Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, C.P.04510, México., D.F. e-mail: faustocg@servidor.unam.mx

Resumen. El asfalto modificado con polímeros (AMP) es un material de uso masivo, particularmente en pavimentación e impermeabilización. Los polímeros que más se utilizan para la producción de AMP son copolímeros de estireno-butadieno porque son materiales termoplásticos y suficientemente compatibles con los asfaltos como para formar estructuras de polímero que quedan ensambladas en la matriz de asfalto, las cuales le confieren a la mezcla resultante una resistencia mecánica mayor a la resistencia que tiene el asfalto solo, tanto a bajas como a altas temperaturas. En este trabajo se estudia el efecto de la hidrogenación en los copolímeros, comparando el comportamiento viscoelástico lineal del asfalto AC-20 de PEMEX (Salamanca) modificado con copolímeros de estireno-butadieno del tipo SBS con cuatro ramas. La respuesta reológica fue realizada en un reómetro de esfuerzos controlado (AR2000). La discusión se hace en términos de las curvas maestras de los módulos elástico (G'), viscoso (G'') y ángulo de fase (δ), obtenidos mediante un intervalo de barrido de frecuencia (10^{-4} a 10^4 rad/s) y a concentraciones de 3 y 10 % de AMP en un intervalo de temperaturas de 40 a 90 °C. Los resultados indican que el nivel de hidrogenación del copolímero tiene un efecto importante sobre el comportamiento termomecánico principalmente arriba del 29% de saturación, y a una concentración del 10% (p/p), estos resultados concuerdan con lo observado por microscopía de fluorescencia.

Introducción

En términos generales, al asfalto se le considera como una mezcla de hidrocarburos en la cual se distinguen dos partes principales: máltenos y asfáltenos. Los máltenos tienen pesos moleculares ($< 5,000$ g/gmol) menores que los asfáltenos y son solubles en n-heptano y mientras que asfáltenos no [1, 2]. El asfalto tiene propiedades viscoelásticas, las cuales están determinadas por la cantidad relativa de máltenos/asfáltenos, debido a que los máltenos le confieren a la mezclas sus propiedades viscosas, y los asfáltenos las elásticas [1-3]. En general, el asfalto mantiene su estabilidad mecánica en un rango temperaturas relativamente estrecho: fluye a temperaturas mayores de 50 °C, y se fractura a temperaturas alrededor de 0 °C [4]. Para disponer de materiales que tengan un costo semejante al asfalto, pero con una resistencia mecánica mayor, el asfalto se mezcla con polímeros, entre los que destacan los copolímeros en bloque de estireno y butadieno SBS [1-4]. Esto se debe a que ese tipo de polímeros son suficientemente compatibles con los máltenos como para formar partículas ricas en polímero (polímero hinchado con máltenos), las cuales le confieren a la mezcla (asfalto modificado con polímero, AMP) una resistencia mecánica que es mayor que la tendría el asfalto no modificado [1-6]. Este comportamiento se ha explicado considerando que la fase rica en polímero consiste de una red de polímero, en la cual los bloques de poliestireno b-PS son los nudos que mantienen unidos a los bloques de polibutadieno b-PB. A temperaturas bajas los b-PB se deforman, debido a que tienen una

Tg de aproximadamente - 100 °C, absorbiendo los esfuerzos a los que pudiera estar sometido el AMP e impidiendo de esta manera que se fracture; a temperaturas altas son los b-PS los que incrementan la resistencia al flujo del AMP, ya que tienen un Tg de alrededor de + 100 °C [2, 3]. Sin embargo, las dobles ligaduras que tiene el b-PB son susceptibles de reaccionar en reacciones de degradación (ruptura de cadenas de polímero), lo cual se traduce en la pérdida de la resistencia mecánica del AMP [4, 5, 7]. Con el propósito de conservar las propiedades de los polímeros tipo SBS y al mismo tiempo reducir las posibilidades de degradación, se han utilizado copolímeros tipo SBS hidrogenados SEBES, los cuales permiten producir AMP con propiedades semejantes a las que se obtienen con polímeros tipo SBS [8], ya que los SEBES forman partículas ricas en polímero con propiedades semejantes a las que se obtienen con SBS [4, 5]. Sin embargo, debido a que los SEBES tienen cierto grado de cristalinidad, el cual depende del grado de saturación de las dobles ligaduras, los AMP producidos a partir de SEBES son más elásticos que los producidos con SBS, lo cual no es necesariamente una ventaja [9]. Por lo tanto, se consideró conveniente investigar el efecto del grado de saturación de las dobles ligaduras del b-PB sobre las propiedades termomecánicas de AMP producidos a partir de SEBES con diferentes grados de saturación. En este trabajo se reportan los resultados de AMP producidos con una serie de SEBES que tienen la misma arquitectura (estrella de cuatro ramas, con b-PS al final de cada rama) y diferente grado de saturación.

Sección Experimental

Materiales

Asfalto

En la Tabla 1 se muestran las características del asfalto utilizado:

Tabla 1. Características del AC-20 [2]

<i>Asfáltenos (% peso)</i>	<i>Aromáticos (% peso)</i>	<i>Alifáticos (% peso)</i>	<i>Resinas (%, peso)</i>	<i>Penetración (mm/10) (ASTM D-5)</i>	<i>Temperatura Ablandamiento, (°C) (ASTM D-36)</i>	<i>Tg DSC, (°C)</i>
21.2	38.7	11.1	29.0	60	40 °C	-25°C

De acuerdo con estos datos, el asfalto utilizado es del tipo sol-gel [2], es decir que tiene micelas de asfaltenos relativamente grandes.

Polímeros

Los polímeros utilizados son del tipo SBS y SEBES. Su arquitectura es de cuatro ramas iguales, con los bloques de polibutadieno (b-PB) unidos en un átomo de silicio, y los bloques de poliestireno (b-PS) en la parte final de cada rama. Esta arquitectura propicia la formación de estructuras tridimensionales, con los b-PS actuando como nodos de una red de b-PB. Tampoco hay diferencias considerables en su peso molecular (200,000 g/g mol) ni en su contenido de estireno (30% en peso), porque los SEBES fueron producidos mediante la hidrogenación homogénea del SBS en condiciones tales que se saturaron algunos dobles enlaces del b-PB pero no hubo ruptura de cadenas. En la Tabla 2 se muestran algunas de las características de dichos polímeros.

Tabla 2. Características de los polímeros utilizados.

<i>Polímero</i>	<i>P</i>	<i>3HH</i>	<i>29HH</i>	<i>48HH</i>
<i>Tipo</i>	<i>SBS sin hidrogenar</i>	<i>SEBES</i>	<i>SEBES</i>	<i>SEBES</i>
<i>Saturación global</i>	<i>0</i>	<i>3%</i>	<i>29%</i>	<i>48%</i>

SEBES = SBS parcialmente hidrogenado

Asfalto modificado con polímero, AMP

Las muestras de asfalto modificado con polímero (AMP) fueron preparadas mediante un proceso de mezclado en caliente [1-3, 5, 6], utilizando un recipiente de acero inoxidable sumergido en un baño de aceite con control de temperatura. Se utilizó un agitador de alto corte (IK, Line Ost 20, 2500 RPM). Primeramente, una cantidad conocida de asfalto se calentó hasta 120 °C y se inició agitación suave (~60 RPM). Enseguida se adicionó lentamente la cantidad de polímero previamente establecida y se aumentó la temperatura y agitación hasta 180°C y 500 RPM, respectivamente; durante cinco horas se mantuvieron temperatura y agitación, para asegurar la incorporación de los materiales. Una vez transcurrido ese tiempo, se tomaron muestras, se vertieron unas gotas de los AMP en papel teflón, y se almacenaron a - 4 °C, para su posterior análisis. Se prepararon mezclas con 3 y 10 % en peso de cada uno de los polímeros. En la Tabla 3 se da la nomenclatura de los asfaltos a) solo; y b) modificados con polímeros (AMP).

Tabla 3. Nomenclatura de los asfaltos: sin modificar y modificados con polímeros

<i>Nombre de la mezcla</i>	<i>AC20 (asfalto solo)</i>	<i>3%AMP</i>	<i>3%AMP_3HH</i>	<i>3%AMP_29HH</i>	<i>3%AMP_48HH</i>	<i>10%AMP</i>	<i>10%AMP_3HH</i>	<i>10%AMP_29HH</i>	<i>10%AMP_48HH</i>
<i>% en peso del polímero modificador</i>	<i>0</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>10</i>	<i>10</i>	<i>10</i>	<i>10</i>
<i>Polímero modificador</i>	<i>-</i>	<i>P</i>	<i>3HH</i>	<i>29HH</i>	<i>48HH</i>	<i>P</i>	<i>3HH</i>	<i>29HH</i>	<i>48HH</i>

Microscopía de fluorescencia

El análisis por microscopía de fluorescencia de los AMP se hizo con un microscopio electrónico Carl-Zeiss, equipado con una lámpara que permite el control de la radiación en un rango de longitud de onda de 390-420 nm; se utilizó un lente de 20X. De esta manera fue posible distinguir la fase rica en polímero (FRP) de las fases rica-en-asfáltenos (FRA) y la rica-en-máltenos (FRM), ya que solamente la FSR es capaz de manifestar el proceso de fluorescencia.

Reometría

Las muestras de asfalto solo (AC-20), y asfalto modificado con polímero (AMP) fueron sometidas a pruebas de flujo oscilatorio. Las muestras se colocaron en un reómetro de esfuerzos controlado modelo AR2000 (TA), equipado con una geometría de placas paralelas de 25 mm de diámetro, con una separación de $\Delta h=0.5$ mm. Se aplicó flujo de cizalla oscilatorio para hacer barridos de deformación (10^{-1} a 10^4 rad/s) y de temperatura (40, 50, 60, 60, 70, 80 y 90 °C), siempre en condiciones de viscoelasticidad lineal (< 15 %), las cuales fueron determinadas previamente para cada muestra. Se generaron las curvas

maestras empleando el principio de superposición (TTS) para cada una de las mezclas, con una temperatura de referencia de 50 °C [1, 6].

Resultados y Discusión

Microscopía de fluorescencia

La Figura 1 muestra ejemplos de las imágenes de los AMP obtenidas por microscopía de fluorescencia. Las mezclas con baja concentración de polímero (3% en peso) 3%AMP y 3%AMP48HH (imágenes a y b, respectivamente) exhiben prácticamente la misma morfología: la FRP son partículas de forma esferoidal y están dispersas en el asfalto (FRA y FRM). En cambio, las mezclas con alta concentración de polímero (10% en peso) 10%AMP y 10%AMP48HH no tienen la misma morfología; la 10%AMP tiene una FRP de partículas esferoidales, de tamaño mayor que el observado en las mezclas con bajo contenido de polímero; mientras que la 10%AMP48HH tiene una FRP en forma de red con oclusiones de FRA y FRM; además, la magnitud relativa de los campos claro y oscuro surge que esta mezcla está cerca de la inversión de fases.

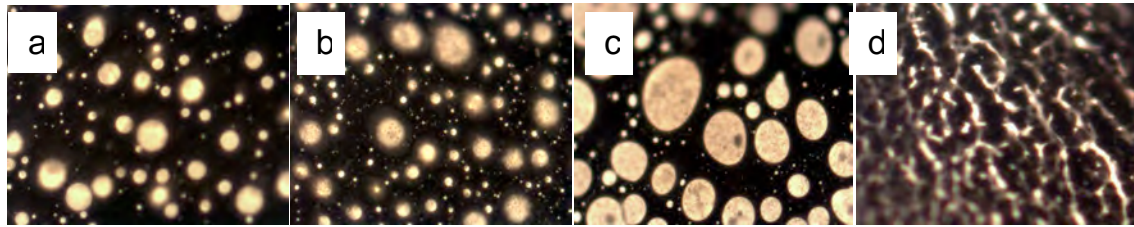


Figura 1. Imágenes de asfalto modificado con polímeros obtenidas por microscopía de fluorescencia; **a** y **b** son de asfalto modificado al 3 % en peso del SBS sin e hidrogenada al 48% SEBS, **c** y **d** son del asfalto modificado al 10 % en peso del SBS sin e hidrogenada al 48 % SEBS.

Estos resultados demuestran también que el polímero sufrió el proceso de hinchamiento, ya que en todas las imágenes la relación de áreas campo-claro/campo-oscuro es mayor que la correspondiente relación polímero/asfalto.

Reología

En las Figuras 2a y 2b se muestra el ángulo de fase (AF) como función de la frecuencia (ω) en las muestras investigadas. Todas las muestras, incluido el AC20 solo, tienen un perfil AF característico de materiales viscoelásticos: a bajas frecuencias ($\omega < 10^{-1}$, rad/s) o altas temperaturas muestran valores altos de AF, lo cual indica que predomina la componente viscosa; y conforme aumenta el valor de la frecuencia (temperaturas bajas) el AF disminuye ($\delta < 50^\circ$), lo que significa que el carácter elástico del material empieza a controlar el comportamiento de los AMP. Finalmente, a frecuencias altas ($\omega > 10^1$, rad/s) se aprecia un valor constante del AF, el cual depende de la cantidad de polímero y del grado de saturación del mismo, es decir que a estas condiciones los materiales tienen una elasticidad que es menos susceptible a los cambios de temperatura. Es claro que en el rango de frecuencia investigado (10^{-4} - 10^4 rad/s) todos los AMP son más elásticos que los AC20 solos. Al comparar el AC20 con el AMP se nota que la presencia de FRP incrementa notablemente la resistencia mecánica al flujo del asfalto.

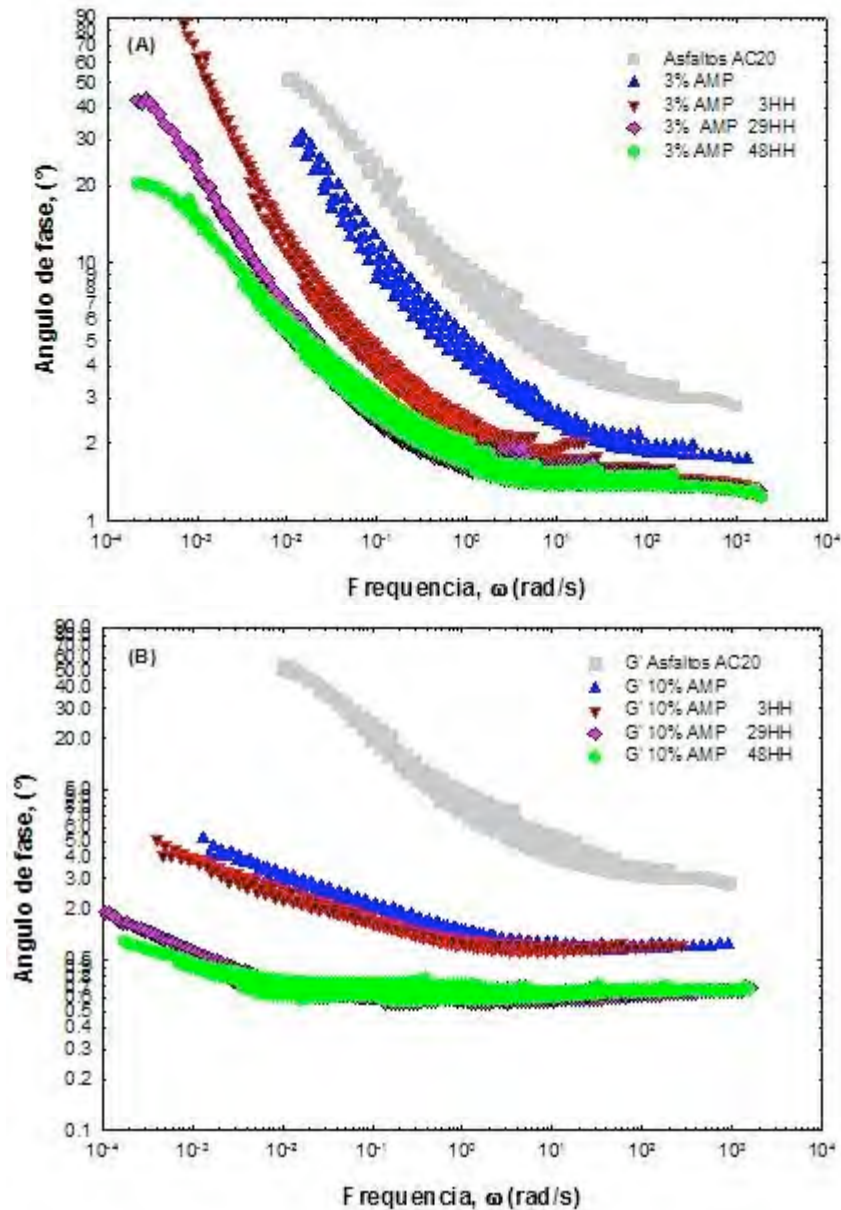


Figura 2. Curvas maestras del ángulo de fase de los materiales investigados. Figura 2a: asfalto solo y asfalto modificado con 3 % en peso de copolímero a diferentes niveles de hidrogenación (SEBES). Figura 2b: asfalto solo, y asfalto modificado con 10 % en peso de copolímero a diferentes niveles de hidrogenación (SEBES).

Estos resultados se pueden explicar considerando que la interacción polímero/asfalto en todos los AMP fue semejante, como lo indica la similitud que guardan las imágenes de microscopía de fluorescencia y los perfiles de AF. Esto significa que los SBS y SEBES tienen una capacidad similar para incorporarse en el asfalto y formar FRP que son responsables en buena medida de la resistencia termomecánica de las mezclas resultantes. Además, la mayor resistencia mecánica de los AMP preparados con SEBES, y el hecho de que este efecto se incremente al aumentar el grado de saturación del polímero modificador, pueden explicarse considerando que el factor de solubilidad de los SEBES es más cercano al del asfalto que el del SBS, y que los SEBES tienen cierto grado de cristalinidad, todo lo cual permite una interacción más intensa entre este tipo de copolímeros y el asfalto, lo que

finalmente se traduce en que la FRP de los AMP con SEBES le confiera a la mezcla una mayor resistencia termomecánica al flujo.

Conclusiones

Los resultados de este trabajo demuestran que AMP preparados con polímeros tipo SEBES, producidos mediante la hidrogenación parcial de SBS, tiene mayor elasticidad que los AMP preparados con SBS. También, que al incrementarse el grado de saturación de los SEBES se incrementa la elasticidad de los AMP preparados con este tipo de materiales, y que dicho efecto es apreciable en bajas concentraciones de polímero (3 % en peso) a bajas frecuencias; en cambio, a altas concentraciones de polímero (10 % en peso) el efecto del grado de hidrogenación se manifiesta en todo el rango de frecuencia investigado (10^{-4} - 10^4 rad/s) y es mas evidente a saturaciones relativamente altas (>29%).

Agradecimientos

Se agradece el apoyo en la realización de este trabajo al proyecto: PAPIIT IN103 707 de la UNAM del 2009.

Referencias

1. P. González-Aguirre; L. Medina-Torres; C. Schrauwen; C. Fonteix; F. Pla; R. Herrera-Nájera *Journal of Applied Polymer Science*. 2009, 112, 1330-1344.
2. J.M. Rojas-García, Tesis Maestría en Ing. Quím. UNAM, 1998.
3. M. I. Becker; A. J. Müller; Y. Rodríguez *Journal of Applied Polymer Science* 2002, 90 1772-1782.
4. G. García-Guzmán, Tesis Licenciatura, UNAM, 2008.
5. M.A. Vargas; A.E. Chavez; R. Herrera; O. Manero *Rubber Chem Technol* 2005, 78, 620-628.
6. H. Salazar-Gómez, Tesis Licenciatura, UNAM, 2008.
7. J. F. Masson; L. Pelletier; P. Collins *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 79, 1034-1041.
8. M. De Sarkar; P.P. De; A.K. Bhowmick *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 66, 1151-1162.
9. V. A. Escobar-Barrios, Tesis Maestría en Ing. Quím. UNAM, 1999.

ANÁLISIS FOTOELÁSTICO DE ESFUERZOS INDUCIDOS EN UNA GRIETA PUENTEADA CON UNA FIBRA. GEOMETRÍA CRACK-BRIDGING.

J. M. Vázquez-Rodríguez¹; Laura L. Díaz Flores¹; P. J. Herrera-Franco², P. I. González-Chi²

*1*Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (DAIA) – jose.vazquez@daia.ujat.mx Carr. Cunduacán-Jalpa de Méndez, Col. La Esmeralda, Cunduacán, Tab.; *2*Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Unidad de Materiales – pherrera@cicy.mx; ivan@cicy.mx

Resumen – Las imágenes de los patrones fotoelásticos de la geometría de Crack-bridging se usaron para medir y analizar la distribución del esfuerzo cortante interfacial en la interfase formada entre una fibra termoplástica de polietilentereftalato y una matriz termofija resina epoxy (PET/Epoxy). La técnica de fotoelasticidad permitió observar la distribución del esfuerzo cortante interfacial y seguir el proceso de falla in-situ de las probetas. El esfuerzo cortante interfacial máximo fué localizado sobre la superficie de la fibra a una distancia de 2.5 veces el diámetro de la fibra a partir del borde del bloque de resina en la geometrías Crack-bridging. El esfuerzo cortante interfacial máximo para la geometría de Crack-bridging fue de 1.41 MPa.

La técnica de fotoelasticidad fue usada para localizar las direcciones de los esfuerzos principales. Las trayectorias de los esfuerzos principales consisten de dos familias de curvas ortogonales, una de las cuales corresponde al esfuerzo principal σ_1 (algebraicamente más grande) y la otra a los esfuerzos principales σ_2 . Las direcciones de los esfuerzos principales σ_1 y σ_2 convergen en un plano localizado sobre la superficie de la fibra en el punto donde fue localizado el esfuerzo cortante interfacial máximo en las probetas de Pull-out. Finalmente, los modos de falla I y II fueron asociados con las direcciones de los esfuerzos principales en una probeta de Pull-out para explicar la falla interfacial.

Introducción

Fotoelasticidad es un método experimental que se emplea en mecánica de materiales para el análisis de campos de esfuerzo y deformación. La luz al atravesar ciertos materiales transparentes revela, por medio de efectos ópticos estos campos de esfuerzo o deformación [1, 2].

Fotoelasticidad es una técnica de interferometría en el que un haz de luz viaja a través de un material con doble refracción; saliendo de este, como dos haces de luz que se propagan con diferentes velocidades. La combinación (interferencia) de estos dos haces de luz en un polariscopio produce franjas fotoelásticas isocromáticas que pueden ser relacionadas con el estado de esfuerzos a los que está sometido un material.

Es posible tener dos disposiciones ópticas básicas en un polariscopio; polarización plana y circular. Desde un polariscopio con polarización plana, es posible obtener dos tipos de franjas fotoelásticas [1-3], las franjas de isoclinas y las franjas isocromáticas. Las franjas de isoclinas son franjas que se orientan a lo largo del esfuerzo principal σ_1 , cuando este

mantiene una dirección perpendicular a respecto al segundo esfuerzo principal, σ_2 .

Las franjas isocromáticas representan las regiones a lo largo de la cual la diferencia entre los esfuerzos principales es constante. Cuando se utiliza un polariscopio circular de campo oscuro, se obtienen valores enteros de las franjas isocromáticas. Las franjas isocromáticas están directamente relacionadas con el esfuerzo cortante, y aparecen cuando un esfuerzo inducido produce un retraso igual a una longitud de onda de la luz que se propaga a través de la muestra. El número de retardos de longitud de onda o ciclos, es conocido como el orden fotoelástico N o simplemente como orden franja [4-6].

La técnica de fotoelástica puede ser empleada para localizar la distribución del esfuerzo cortante y para seguir in situ el proceso de carga de una muestra [7-11]. El presente trabajo se utilizó un modelo de una grieta puenteada con una fibra (Crack-Bridging) [12-14]. Se midieron dos características a partir del ensayo de la probeta de Crack-Bridging utilizando la técnica de fotoelasticidad: la distribución del esfuerzo cortante a lo largo de la interfase fibra matriz y las direcciones principales de esfuerzo. Sin embargo, se debe considerar que las franjas fotoelásticas se ven afectadas por la geometría del modelo, es decir, el espesor de la muestra, la calidad de interface y por la distribución del esfuerzo a lo largo de la fibra embebida [15-18]. Además, el estado de esfuerzos en el proceso de desprendimiento conduce a un estado tridimensional de esfuerzos debido a su simetría que se conserva alrededor de la fibra en la dirección axial [19, 20].

El esfuerzo de corte a través del espesor de la probeta no es constante, debido a la naturaleza tridimensional de la simetría axial del estado de esfuerzos alrededor de la fibra, y al hecho de que las imágenes obtenidas durante un experimento son el resultado de una proyección bidimensional de un estado de esfuerzos tridimensional, por consiguiente, para obtener la correcta distribución del esfuerzo cortante en la interface, fue utilizada la corrección propuesta por Shuster y Scala [19]. En esta se asume un comportamiento lineal de la distribución del esfuerzo en dirección radial.

La ecuación de análisis propuesta por Shuster y Scala [19] es:

$$\sigma_c = \frac{h(\sigma_0 - \sigma_n)(r_i - r_0)}{2 \left\{ r_i a - \frac{1}{2} \left[a r_i + (r_0 + x)^2 \ln \frac{(a + r_i)}{(r_0 + x)} \right] \right\}} + \sigma_n \quad (1)$$

donde $a = \left[r_i^2 - (x - r_0)^2 \right]^{1/2}$, r_0 es el radio de la fibra, r_i es el radio del círculo de influencia desde el centro de la fibra, x es la distancia desde la superficie de la fibra, σ_n es el nivel de la tensión nominal o campo de tensiones, σ_0 es el esfuerzo observado en un punto, σ_c es el esfuerzo de corte corregido en un punto, h es el espesor de la probeta (Figura 2).

La relación entre el orden franja N y la diferencia entre las tensiones principales ($\sigma_1 - \sigma_2$) está dada por la ley de esfuerzo óptica [17], que se suele escribir como:

$$\sigma_1 - \sigma_2 = \frac{Nf_\sigma}{h} \quad (2)$$

En consecuencia, el esfuerzo cortante máximo está dado por:

$$\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = \frac{Nf_\sigma}{2h} = \tau_{Max} \quad (3)$$

Donde $N = R/2\pi$ es el retraso relativo en términos de ciclos completos, h es la distancia recorrida por la luz en la muestra de tensión (espesor de la probeta), f_σ es el valor del coeficiente óptico del material que depende de la longitud de onda de la luz λ . En la ecuación (2) la diferencia de los esfuerzos principales es σ_0 , así que:

$$\sigma_1 - \sigma_2 = \sigma_0 \quad (4)$$

Ahora, usando la ecuación (1) para corregir el esfuerzo observado σ_0 en un punto σ_c ; el esfuerzo de corte corregido será:

$$\frac{\sigma_c}{2} = \tau_{cMax} \quad (5).$$

Materiales

Se utilizó una fibra de poliéster con un diámetro de 1,3 mm (fabricado por KIRSCHBAUM). Las propiedades mecánicas de la fibra se obtuvieron con el método de ASTM D-2343-67 utilizando una máquina de pruebas universales Shimatzu AG1 equipada con una celda de 5 kn carga. La velocidad del cabezal fue de 30 mm/min con una longitud de referencia de 24.5 mm.

Se usó una resina epóxica a base de bisfenol-A de nombre comercial DER 331 de DOW Chemical. El agente de entrecruzamiento empleado a base de aminas alifáticas tiene el nombre comercial de ANCAMINE 1784 distribuida por AIR PRODUCTS. Las probetas para la geometría de Crack-bridging fueron obtenidas empleando un molde específicamente diseñado para cada propósito. La relación estequiométrica empleada fue 0.6 (moles de resina / moles de agente de curado); y la constante fotoelástica del material f_σ en Newtons por metro de la resina epóxica tuvo un valor promedio de 13.957,84 N/m. Las propiedades de mecánicas de la resina de epóxica se obtuvieron utilizando una máquina de pruebas universales Shimatzu AG1 equipada con una celda de 5 kN carga. La longitud de referencia fue de 50 mm y la velocidad de prueba fue de 1 mm/min. La relación de Poisson de la resina epóxica se midió de acuerdo a la norma ASTM D 638-82a, empleando un arreglo de dos galgas extensométricas de Micromeritics Group (EA-06250 BF-350 factor Gage 2,095 ± 0,5%) orientadas a 0° y 90° con respecto al eje principal de la muestra.

Metodología

Arreglo del polariscopio

El banco fotoelástico usado fue circular de campo oscuro compuesto de cuatro elementos ópticos. El eje de óptico del primer polarizador está desfasado 90° en relación con el eje

óptico del segundo elemento polarizador (analizador) [1-3]. El eje óptico de la primera placa de retardo de $\frac{1}{4}$ de onda está desfasado un ángulo de 45° con respecto al eje óptico del primer polarizador. En el caso de la segunda placa de retardo de $\frac{1}{4}$ de onda, su eje óptico está desfasado un ángulo de -45° en relación con el eje óptico del primer polarizador. La distancia entre el frente de la lámpara al primer polarizador fue de 15 cm; de este al primer cuarto de onda 10 cm; la distancia a la muestra fue de 10 cm; repitiéndose las distancias anteriores para la segunda placa de retardo de $\frac{1}{4}$ onda y el segundo polarizador (analizador).

Preparación del modelo de prueba

Se empleó un molde de Nylon (nombre comercial Nylamid) con las siguientes dimensiones: 18 cm de alto, 24 cm de largo y 1.27 cm de espesor. Las dimensiones del espacio interior del molde fueron: 14 cm de alto y 20 cm de largo. Antes de llenar el molde con la resina epóxica se aplicó una capa de desmoldante al molde de Nylon para extraer la placa de resina al final del período de curado. Para sujetar las fibras en sus extremos se emplearon soportes cuadrados con una perforación en el centro de 1.3 mm hechos con la misma resina epóxica los cuales fueron adheridos al marco de Nylon.

La obtención de los patrones fotoelásticos para la geometría de *Crack-bridging* se realizó siguiendo el método empleado para los ensayos de *Pull-out*. El modelo fue sujetado en la parte superior y en la parte inferior adhiriéndolo con pegamento cianoacrilico.

Resultados y Discusión.

El detalle más importante de la geometría de *Crack-bridging* es el frente de fractura entre la fibra y el bloque de resina generado durante la fractura de esta probeta. La forma de este frente se considera recta y en un plano en dirección transversal a la fibra. Sin embargo, el frente de fractura obtenido fue irregular (figura 1). Por consiguiente, al ejercer una carga sobre las probetas los patrones fotoelásticos generados fueron asimétricos.

La formación y crecimiento de las franjas isocromáticas para la geometría de *Crack-bridging* para diferentes cargas en el momento del desprendimiento se muestra en la figura 2. El proceso de desprendimiento presentó un patrón fotoelástico formado por dos franjas fotoelásticas para la probeta sujeta a una carga de 214.5 N y un patrón de tres franjas para la probeta cargada con 226.9 N.

El mecanismo de carga y falla interfacial se puede resumir de la siguiente forma. De la carga inicial hasta la carga máxima se obtuvieron patrones fotoelásticos de hasta tres franjas isocromáticas antes del inicio de la falla interfacial (figura 2a, b y c). Estas fases son similares a las observadas para las probetas de *Pull-out*, en las cuales el proceso de falla inicia con la aparición de la primera franja isocromática (figura 2a y 2d), el crecimiento de la actividad fotoelástica (figura 2b) y la aparición del orden $N = 3$ antes de la falla interfacial al aplicar una carga de 226.9 N (figura 2c).

Posteriormente, se pudo observar el proceso de desprendimiento interfacial; en el cual el frente de fractura se propagó con un esfuerzo cortante interfacial correspondiente a dos órdenes fotoelásticos (figura 2 d y e).

El proceso de falla finalizó con la extracción de la fibra generando en el extremo embebido patrones fotoelásticos simétricos producidos por la fricción con la cavidad vacía de la resina (figura 2f). Los patrones fotoelásticos de las figuras 4.17 a, b y c fueron obtenidas empleando como fuente de luz una lámpara de sodio de mayor potencia para lograr una mejor definición de los patrones fotoelásticos.

El proceso de falla se genera cuando la probeta está sometida a una carga de 150 a 170 MPa, generando un valor de esfuerzo cortante interfacial τ_i correspondiente a dos órdenes fotoelásticos (τ_{cMAX} 0.62 MPa), ocasionando que el frente de fractura avance en la interfase.

Los perfiles de esfuerzo cortante interfacial para una probeta de *Crack-bridging* calculados experimentalmente y la predicción hecha a partir de la teoría de *Shear-lag* se presentan juntos en la figura 3. En esta figura se puede observar que los datos experimentales y los obtenidos de la teoría de *Shear-lag* concuerdan bastante bien desde el frente de fractura hasta una distancia hacia el interior del bloque de resina de cercana a 6 veces el diámetro de la fibra.

Los valores experimentales de esfuerzo cortante interfacial para la geometría de *Crack-bridging* se ubican en la gráfica por debajo de los calculados por medio de la teoría de *Shear-lag*; especialmente al alejarse del frente de la fractura para valores de L/D mayores a 7 veces el diámetro de la fibra. Los valores experimentales del esfuerzo cortante interfacial para la geometría de *Crack-bridging* no decrecen tan rápidamente como lo hacen los valores calculados a partir de la teoría de *Shear-lag*.

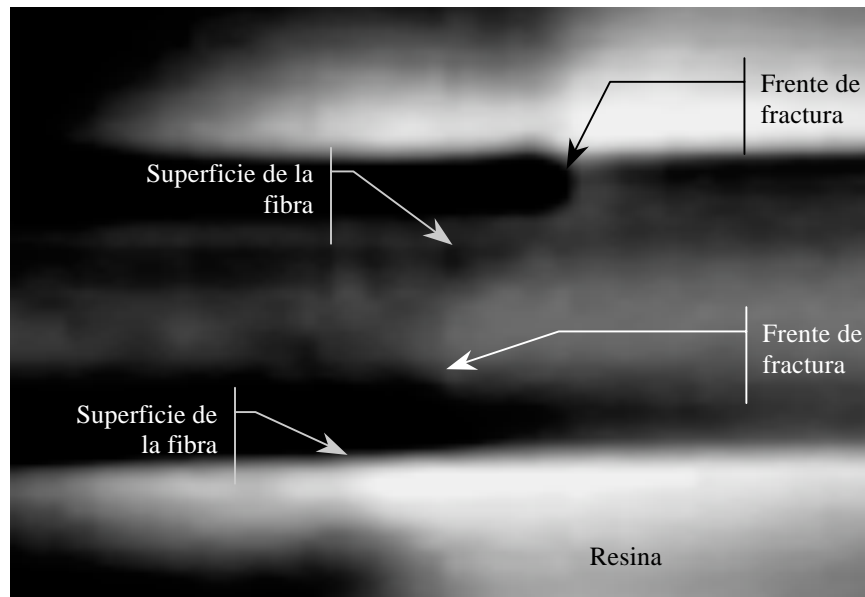


Figura 1. Topografía del frente de fractura en una probeta de *Crack-bridging* antes de ser cargada.

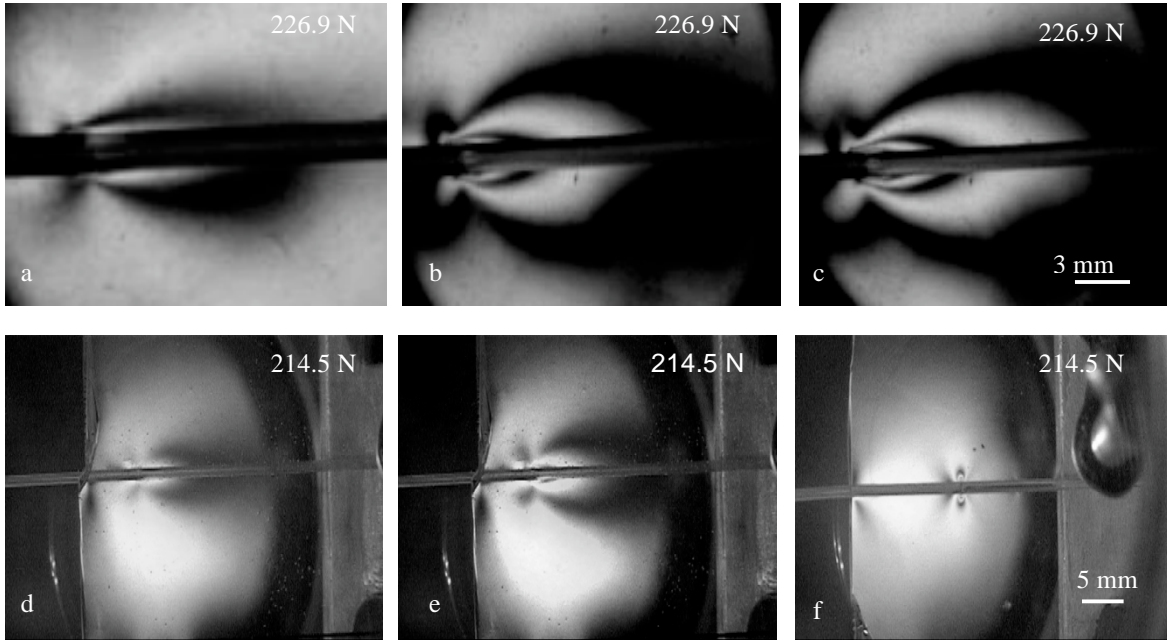


Figura 2. Crecimiento del patrón fotoelástico de una probeta de *Crack-bridging* al ser cargada. Las figuras a, b y c se obtuvieron empleando la lámpara de mercurio y las figuras d, e y f con la lámpara de sodio.

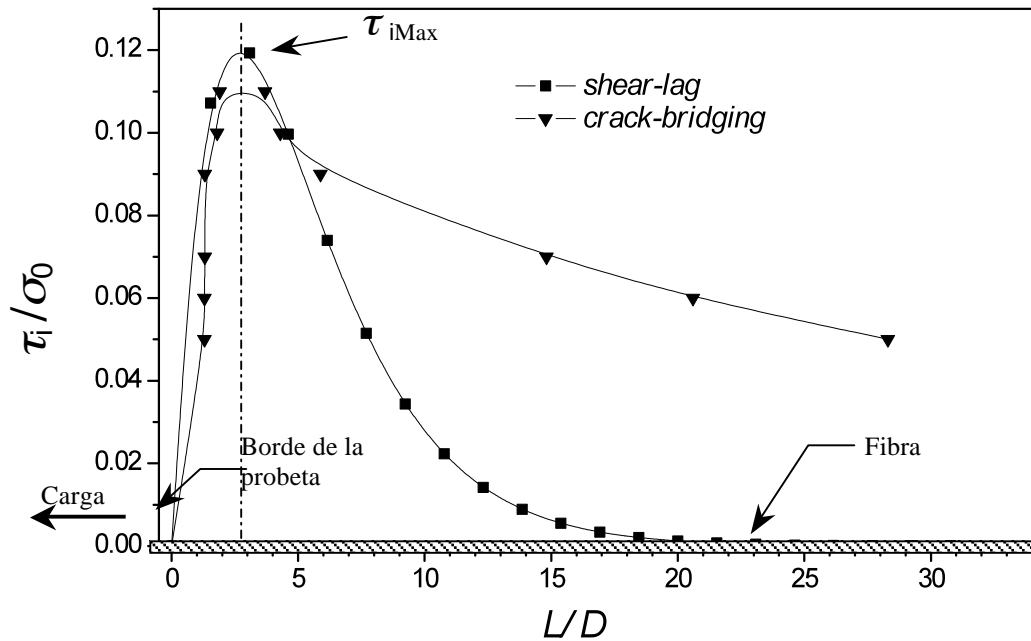


Figura 4.22. Comportamiento del esfuerzo cortante interfacial para una probeta de *Crack-bridging* antes de propagarse la fractura.

Conclusiones.

Los ensayos de *Crack-bridging* mostraron franjas correspondientes a la fricción en la parte desprendida del filamento al generar un doble lóbulo fotoelástico simétrico.

El número de órdenes isocromáticos formados a lo largo del frente de fractura en el proceso de desprendimiento fue siempre el mismo, por lo que el nivel de esfuerzo generado sobre el frente de fractura es constante.

En el caso de la geometría de *Crack-bridging*, al igual que en el caso de la geometría de *Pull-out*, se presentaron los modos de falla del tipo I por apertura y de tipo II por deslizamiento. En el proceso de propagación del frente de fractura interfacial, la carga aplicada a la fibra es balanceada en la superficie de fractura. En este punto, la superficie de la fibra se separa del bloque de resina (modo de falla tipo I) provocando que el frente de fractura avance en la interfase entre la superficie de la fibra y del bloque de matriz. El proceso de propagación del frente de fractura es iniciado cuando el valor de esfuerzo cortante interfacial tiene un valor de $\tau_i = 0.62$ MPa, generando dos órdenes fotoelásticos

Los perfiles de esfuerzo cortante interfacial máximo corregidos para una probeta de *Crack-bridging* y la predicción hecha a partir de la teoría de *Shear-lag* concuerdan bastante bien desde el frente de fractura hasta una distancia hacia el interior del bloque de resina de cercana a 6 veces el diámetro de la fibra.

Referencias.

1. DiFrancis Celene, C.Ward Thomas and O.Claus Richard “The single-fiber pull-out test 1: Review and interpretation”. *Composites: Part A* 1996, 27A, 591-612
2. Molleda F., Moraa J., Molleda F.J., Carrilloa E., Mellorc B.G. “Stress trajectories for Mode I fracture” *Materials Characterization* 2005, 54, 9– 12
3. Herrera Franco P. J., Rao Venkatesh, Drzal Laurence T. “Bond Strength measurement in composites analysis of experimental techniques” *Composites* 1992, 23, 2-27
4. Piggott M.R “Debonding and friction at fiber polymer interfaces I: criteria for failure and sliding” *Composites Science and technology* 1987, 30, 295- 306
5. Nairn John A. Wagner H. D. “On the use of shear lag methods for analysis of stress transfer in unidirectional composites” *Material Science and Engineering Mechanics of Materials* 1997, 26, 63-79
6. Vázquez-Rodríguez J. Herrera-Franco M., P. J., González-Chi P. I. “ Micromechanical Analysis of Thermoplastic-Thermoset Interphase” *Macromol. Symp.* 2004, 216, 117-129
7. Vázquez-Rodríguez J. M., Herrera-Franco P. J., González-Chi P. I. “Analysis of the interphase between a thermoplastic fiber and thermosetting matrix using photoelasticity”. *Composites: Part A* 2007, 38, 819-827

“EFFECTS OF RANDOM LONGITUDINAL VIBRATIONS ON THE POISEUILLE FLOW OF A COMPLEX LIQUID”

E. E. Herrera¹, F. Calderas García², L. Medina Torres³, G. Sánchez-Olivares⁴, Antonio Sánchez Solís⁵, O. Manero Brito⁶

¹*Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 70-36, Ciudad Universitaria 04510, México D.F – emilio_ed@hotmail.com.*

²*Instituto de Investigación en Materiales (UNAM) – almotasim@hotmail.com*

³*Conjunto D, Facultad de Química (UNAM)-huismt@servidor.unam.mx*

⁴*Instituto de Investigación en Materiales – lupisanchez@hotmail.com*

⁵*Instituto de Investigación en Materiales (UNAM) – sancheza@servidor.unam.mx*

⁶*Instituto de Investigación en Materiales (UNAM) – manero@servidor.unam.mx*

Abstract

In this work, the rectilinear flow of a complex liquid under a pulsating, time- dependent pressure gradient is analyzed. The fluctuating component of the pressure gradient is assumed to be of small amplitude and can be adequately represented by a weakly stochastic process, for which a quasi-static perturbation solution scheme is suggested. The pulsating pressure-gradient flow is analyzed with the Bautista-Manero-Puig model (BMP) constitutive equation, consisting in the Upper Convected Maxwell equation coupled to a kinetic equation to account for the breakdown and reformation of the fluid structure. According to the BMP model, thixotropy was found to have a negative effect on the energy associated to obtain the maximum flow enhancement and can be interpreted as a particular case of the kinetic, viscous and structural mechanism in the system. The flow enhancement is a function of the square of the amplitude of the oscillations, and also of the Reynolds and Weissenberg numbers and the dimensionless numbers representing viscoelastic, kinetic and structural mechanisms.

1. INTRODUCTION

Pulsating and oscillating flows are important in industrial applications such as polymer extrusion using oscillatory dies. In this point, recent studies have reported the effects of the oscillations on the heat transfer and its interplay with the inertial effects and viscous dissipation in non-Newtonian fluids [1]. Complex fluids (such as viscoelastic surfactants, nanocomposites) and have been used as rheological modifiers in coating process, oil recovery operations and new materials [2-3].

Theoretical predictions using perturbation and numerical methods on viscometric flows (or nearly viscometric flows) of the flow enhancement as a function of frequency and amplitude of oscillations have been reported [1,4-9], for many viscous and viscoelastic equations [1,4-9]. These studies report that the shear thinning causes flow enhancement and that the flow enhancement is proportional to the square of the relative amplitude of the oscillating pressure gradient and its magnitude depends strongly on the shape of the viscosity function. The maximum in the resonance in the curves reported by several authors can be explained by a coupling of the viscoelastic properties with the macroscopic perturbed motion. Among them are the shape of the viscosity and the inter-relation of the characteristic material properties of the system [1,4-9].

Notwithstanding, the lack of theoretical and experimental studies dealing with complex fluids and complex behaviors such as thixotropy, rheopexy and shear-banding in pulsating and oscillating flow represents a test to new constitutive equations and motivates the present investigation.

2. THEORETICAL SECTION.

The class of longitudinal vibrations noises here considered is very large and contains periodic noises as a subclass. We assume that $n(t)$ is a stationary random function in the weak sense [1]. Its mean is zero and its autocorrelation function is invariant under a time translation

$$\langle n(t) \rangle = 0; R(s) = \langle n(t)n(t+s) \rangle \quad (1)$$

3. CONSTITUTIVE EQUATION.

The BMP model is defined by the following equations:

$$\underline{\underline{\sigma}} + \frac{\eta(I_{\underline{\underline{D}}})}{G_0} \overset{\nabla}{\underline{\underline{\sigma}}} = 2\eta(I_{\underline{\underline{D}}})\underline{\underline{D}} \quad (2)$$

$$\frac{d}{dt} L\eta(I_{\underline{\underline{D}}})^{k\lambda} = 1 - \frac{\eta(I_{\underline{\underline{D}}})}{\eta_0} + k\lambda \left(1 - \frac{\eta(I_{\underline{\underline{D}}})}{\eta_\infty} \right) \overset{\nabla}{\underline{\underline{\sigma}}} : \underline{\underline{D}} \quad (3)$$

In equation (2) the stress $\underline{\underline{\sigma}}$ is a viscoelastic stress, $\overset{\nabla}{\underline{\underline{\sigma}}}$ is the codeformational derivate of the stress tensor, and $\underline{\underline{D}}$ is the rate of deformation tensor which is the symmetric part of the velocity gradient tensor, $\eta(I_{\underline{\underline{D}}})$ is the viscosity function which is a function of the second invariant of the deformation tensor, G_0 is the elastic modulus. In equation (3) η_0, η_∞ are the viscosities at zero and very high shear rates, respectively, λ is the structural relaxation time and k can be interpreted as a kinetic constant for the structure breakdown [1-2]

4. PROBLEM FORMULATION.

A schematic diagram of a problem under consideration is shown in Fig.1. The isothermal rectilinear flow of an incompressible complex liquid under a pulsating time-dependent pressure gradient is analyzed in a circular pipe of radius $r = a$ and axial longitude $z = L$. Entry and exit effects and gravitational forces are neglected. In this system, all physical quantities in cylindrical coordinates (r, θ, z) are defined with respect to an origin at the pipe centre. The axial velocity is a function of the spatial and temporal variables r, t respectively, i.e. $V_z(r, t)$. The condition for a random longitudinal vibration at the wall is $(V_z(r = a, t) = \omega a n(t))$, where $n(t)$ is a fluctuation (noise) when the pipe wall is executing a random longitudinal vibration.

5. NON-DIMENSIONAL VARIABLES

To simplify the momentum and rheological equations, we introduce the following dimensionless variables for the axial velocity, pressure gradient, time, shear- stress, shear-rate, radial coordinate, viscosity function and frequency.

$$V_z^* = \frac{V_z}{\omega a}; p = \frac{dP}{dz} / \frac{\eta_0}{a\lambda}; t^* = t\lambda^{-1}; \sigma_{rz}^* = \frac{\sigma_{rz}}{\eta_0 / \lambda}; \dot{\gamma}_{rz}^* = \lambda \dot{\gamma}_{rz}; r^* = \frac{r}{a}; \eta^* = \frac{\eta}{\eta_0}; \Omega = \omega\lambda \quad (4)$$

In (4) ω is the frequency of the pulsations, a is the pipes radius.

4.1 Non-dimensional equations and boundary conditions.

From above considerations, the dimensionless axial component of the momentum equation and the non-dimensional boundary conditions are:

4.1.1 Non-dimensional momentum equation

$$\text{Re} \frac{\partial V_z^*(r^*, t^*)}{\partial t^*} = -p + \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} (r^* \tau(r^*, t^*)) \quad (5)$$

and the non-dimensional boundary conditions

$$V_z^*(r^* = 1, t^*) = n(t^*) \quad \text{And} \quad \dot{\gamma}^*(0, t^*) = \left. \frac{\partial}{\partial r^*} V_z^*(r^*, t^*) \right|_{r^*=0} = 0 \quad (6a,b)$$

Notice that in equation (8a), $n(t^*) = M \sin(\Omega t^*)$ is a stochastic dimensionless random stationary function.

3.1.4 Non-dimensional BMP equation of state



$$(7)$$

$$\frac{d}{dt^*} Lm\eta(r^*, t^*) = 1 - \eta(r^*, t^*) + A(1 - B\eta^*(r^*, t^*))\tau(r^*, t^*)\dot{\gamma}^*(r^*, t^*) \quad (8)$$

3.1.5 Non-dimensional flow enhancement

$$I(\%) = 100 \frac{\int_0^1 \left(\left\langle \dot{\gamma}^*(r^*, t^*) \right\rangle - \dot{\gamma}_0^*(r^*) \right) r^{*2} dr^*}{\int_0^1 \dot{\gamma}_0^*(r^*) r^{*2} dr^*}, \quad \left\langle \dot{\gamma}^*(r^*, t^*) \right\rangle = \frac{\int_0^{2\pi/\omega^*} \dot{\gamma}^*(r^*, t^*) dt^*}{\int_0^{2\pi/\omega^*} dt^*} \quad (9)$$

5. PERTURBATION SCHEME.

To find an analytical expression for the flow enhancement, we seek a perturbation solution in terms of the Reynolds number. The axial velocity, shear-rate, shear stress and viscosity function can be expressed in power series of the ε parameter (provided $\varepsilon \ll 1$):

$$V_z^*(r^*, t^*) = \left(V_{z(0)}^*(r^*) + n(t^*) \right) \text{Re}^0 + \left(V_{z(1)}^*(r^*) + n(t^*) \right) \text{Re}^1 + \left(V_{z(2)}^*(r^*) + n(t^*) \right) \text{Re}^2 + \dots$$

$$\dot{\gamma}^*(r^*, t^*) = \dot{\gamma}_0^*(r^*) \text{Re}^0 + \dot{\gamma}_1^*(r^*, t^*) \text{Re}^1 + \dot{\gamma}_2^*(r^*, t^*) \text{Re}^2 + \dots$$

$$\eta^*(r^*, t^*) = \eta_0^*(r^*) \text{Re}^0 + \left(\dot{\gamma}_1^*(r^*, t^*) \dot{\eta}_0^* \right) \text{Re}^1 + \left(\dot{\gamma}_2^*(r^*, t^*) \dot{\eta}_0^* + \frac{1}{2} \dot{\gamma}_2^{*2}(r^*, t^*) \ddot{\eta}_0^* \right) \text{Re}^2 + \dots$$

$$\tau(r^*, t^*) = \tau_0(r^*) \text{Re}^0 + \left(\dot{\gamma}_1^*(r^*, t^*) \dot{\tau}_0 \right) \text{Re}^1 + \left(\dot{\gamma}_2^*(r^*, t^*) \dot{\tau}_0 + \frac{1}{2} \dot{\gamma}_1^{*2}(r^*, t^*) \ddot{\tau}_0 \right) \text{Re}^2 + \dots$$

$$\tau_0 = \tau(q_0), \quad \dot{\tau}_0 = \left. \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} \right|_{\dot{\gamma} \rightarrow \dot{\gamma}_0}, \quad \ddot{\tau}_0 = \left. \frac{d^2\tau}{d\dot{\gamma}^2} \right|_{\dot{\gamma} \rightarrow \dot{\gamma}_0}; \quad \eta_0 = \eta(q_0), \quad \dot{\eta}_0 = \left. \frac{d\eta}{d\dot{\gamma}} \right|_{\dot{\gamma} \rightarrow \dot{\gamma}_0}, \quad \ddot{\eta}_0 = \left. \frac{d^2\eta}{d\dot{\gamma}^2} \right|_{\dot{\gamma} \rightarrow \dot{\gamma}_0}$$

(10a,b,c,d)

6. ASYMPTOTIC ANALYSIS TO LOWER PULASTING REYNOLDS NUMBERS.

Substitution of equations (10a-d) into (5-9) and equating terms of the same order in the ε parameter, the solution to second-order is obtained, i.e. $O(\varepsilon^2)$:

$$I(\%) = \frac{75}{4} M^2 \Omega^2 \text{Re}^2 \frac{\left(\tau_w^4 - 4 \dot{\tau}_w \int_0^{\dot{\gamma}_w^*} \tau_0^3 d\dot{\gamma}_0 + We^2 \left(\tau_w^4 \eta_w^{*2} - 4 \dot{\tau}_w \int_0^{\dot{\gamma}_w^*} \eta_0^{*2} \tau_0^3 d\dot{\gamma}_0 \right) \right)}{\tau_w^2 \dot{\tau}_w \left(\dot{\gamma}_w^* \tau_w^3 - \int_0^{\dot{\gamma}_w^*} \tau_0^3 d\dot{\gamma}_0 \right)} \quad (11)$$

In equation (11), $We = \eta_0 G_0^{-1} \omega$ is the Weissenberg number, which a measure of the viscoelastic properties in the system, $\eta_w = \eta_0 \left(\dot{\gamma}_w^* \right)$, $\tau_w = \tau_0(q_w)$ are the viscosity function and stress at the wall, respectively. Notice that η_w and τ_w depends of two non-dimensional numbers. $A = k\eta_0\lambda^{-1}$ is a relationship between the kinetic constant for structure breakdown (destruction function) and the structural recovery time λ . Finally, $B = \eta_0\eta_\infty^{-1}$ is the ratio of the viscosities at low and high shear rates. This group is a measure of the shear-thinning ($B > 1$) and shear-thickening ($B < 1$) behaviour.

7. RESULTS

In figures 1-2 the flow enhancement versus wall stress for various values of the parameter A is shown. The other parameters employed in the simulation are $\varepsilon = 0.25$, $We = 10$, $B = 7$. To analyze systematically the effect of the thixotropy, the value of the kinetic constant is changed to $k = G_0^{-1}$, enabling A to be the ratio A. When the value of A lies in the range $0 \leq A < 1$, the structure does not recover during the deformation period and hence the resonance curves are dramatically shifted due to the evolution of the system structure. Nevertheless, the magnitude of the maxima and minima is the same for all curves. The shifting implies that for a thixotropic fluid, the system needs more energy to obtain the same flow enhancement. In contrast, when the value of A lies in the range of $1 \leq A \leq 10$; the structure recovers quickly and the curves are shifted to lower wall stresses. In figure 3 the flow enhancement versus wall shear stress as a function of the non-dimensional number B. The shear-thinning effects are clearly seen. Finally the last figure (4), shows the effects of the concentration in the flow enhancement,

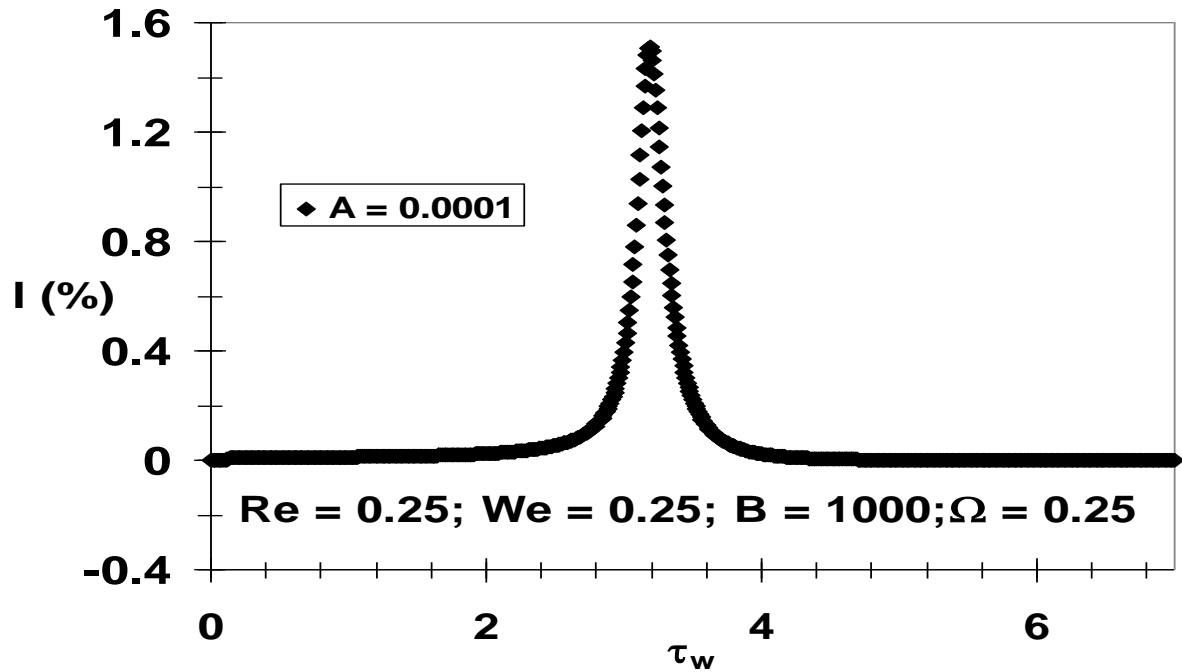


Figure 1. Flow enhancement vs wall stress as a function of the non-dimensional number A

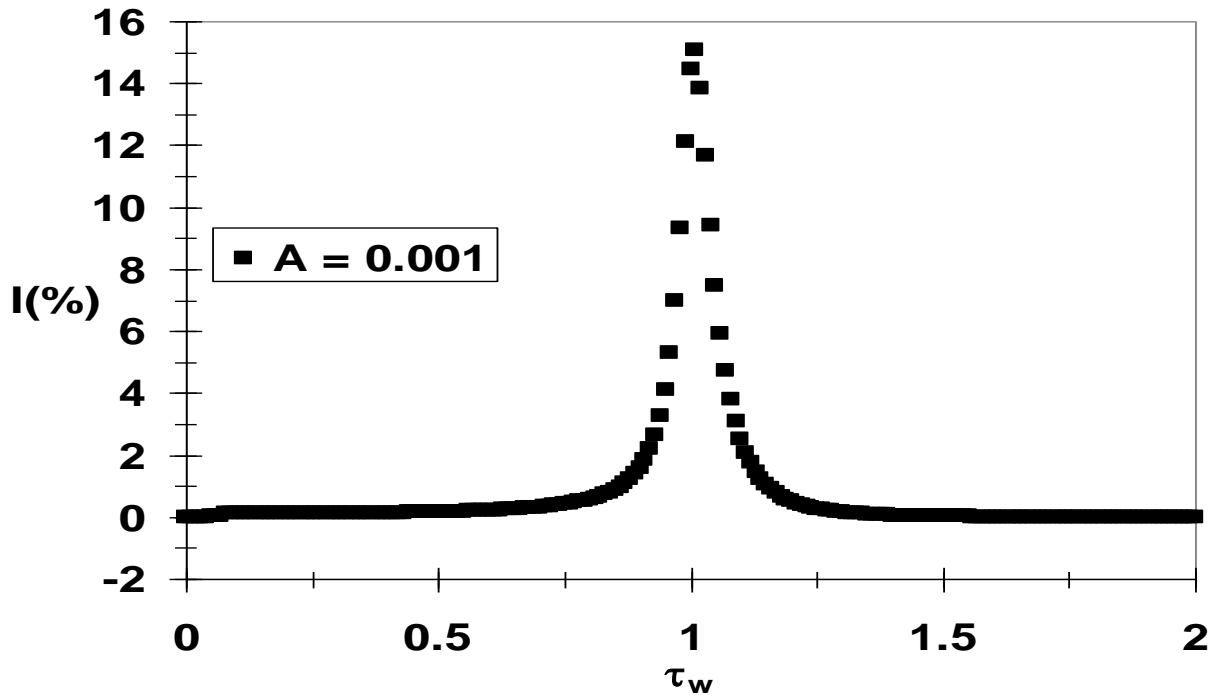


Figure 2. Flow enhancement vs wall stress as a function of the non-dimensional number A

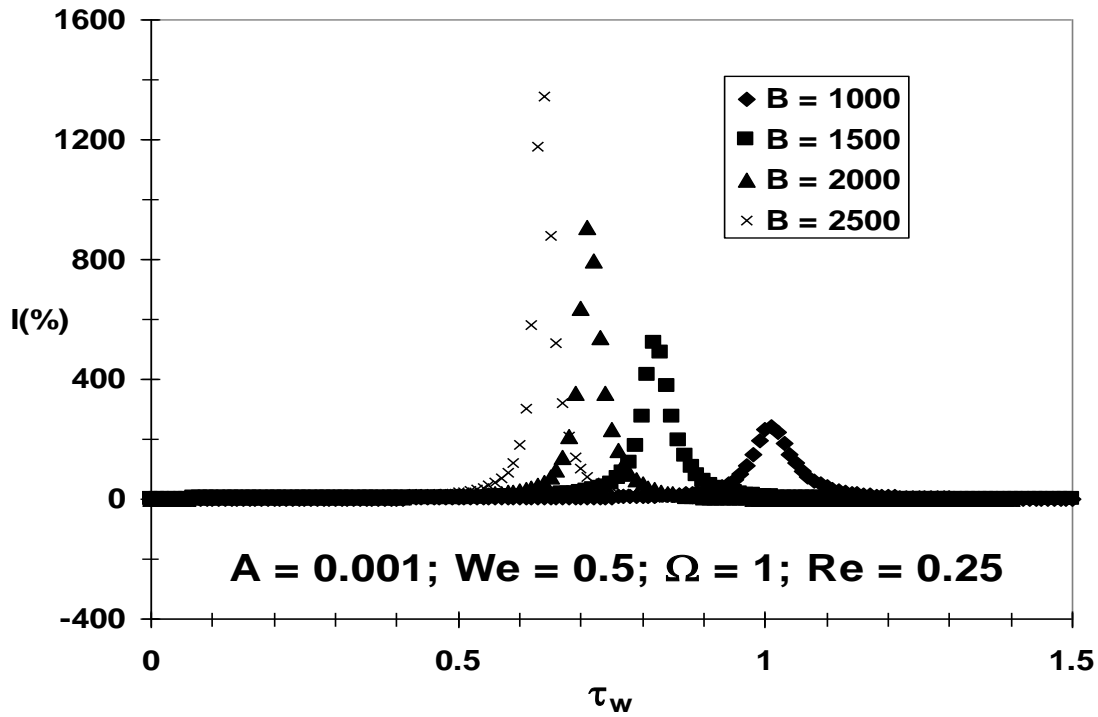


Figure 3. Flow enhancement vs wall stress as a function of the non-dimensional number B

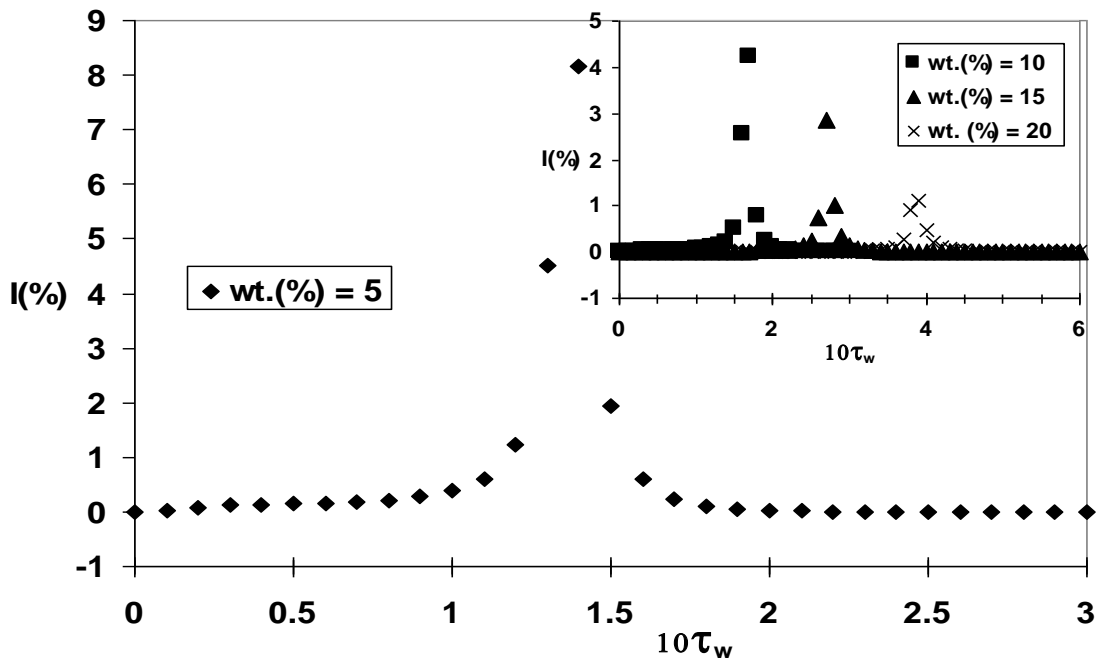


Figure 4. Flow enhancement vs wall stress as a function of the CTAT concentrations

8. CONCLUSIONS

- The flow enhancement for the BMP model (equation 11) can be separated into two contributions, inelastic and elastic and is a function of the amplitude of the oscillations, perturbation parameter and We (all squared), and the dimensionless numbers A and B (representing viscoelastic, kinetic and structural effects).
- A necessary condition to obtain a positive flow enhancement in a structural liquid is that the fluid experiments undergoes transition from a high structure state to a less structure one induced by flow, i.e. $B = \eta \dot{\gamma}^{-1} \gg 1$.
- The viscoelastic, kinetic and structural mechanisms in the BMP model were characterized by associating non-dimensional numbers to each mechanism:
 - (i) $A = \frac{k\eta_0}{\lambda}$, (ii) $B = \eta \dot{\gamma}^{-1}$ and (iii) $We = \omega \dot{\gamma} G^{-1}$. The first one is associated to the kinetic, viscous, and structural process and the second one to the level of the structure in the liquid. The third group is the Pulsating Weissenberg number which is a measure of the viscoelasticity mechanism in the system.
- In a complex kinetic liquid, the thixotropy can be interpreted as particular case of the rupture and structural mechanism in the system, i.e. $\frac{1}{\lambda} \gg \frac{1}{\lambda_0}$, when the kinetic constant is identify as a normalized constant for the shear stress, i.e. $k = G_0^{-1}$.

REFERENCES

- 1.- E.E. Herrera, F. Calderas, A. E. Chávez, O. Manero, B Mena Rheol. Acta. 2009, 48, 779.
- 2.- F. Bautista, J.M. De Santos, J.E. Puig, O. Manero, J. Non-Newt. Fluids Mech. 1999, 80, 93.
- 3.- F. Calderas, A. Sánchez-Solis, A. Maciel, O. Manero, MACROMEX-2008, 2009 In Press.
- 4.- Phan-Thien N, J Non-Newtonian Fluid Mech. 1978, 4, 167
- 5.- N. Phan-Thien, Rheol. Acta. 1980, 19, 539.
- 6.- O. Manero, K. Walters, Rheol. Acta. 1980, 19, 277.
- 7.- N. Phan-Thien, J. Rheol. 1981, 25 (3), 293.
- 8.- N. Phan-Thien, Journal de Mécanique théorique et appliqué. 1982, 1, 81.
- 9.- N. Phan-Thien, J. Dudek, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1982, 11, 147.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to acknowledge the support of the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACYT Reg. 162980)

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA POLIMERIZACIÓN DEL 1,3-BUTADIENO VÍA EMULSIÓN Y MICROEMULSIÓN.

O. Robles-Vásquez^{1,3}, F. Moscoso-Sánchez^{1,4}, M. R. Arellano-Martínez^{1,5}, A. González-Álvarez^{1,6}, P. Ortega-Gudiño^{1,7}, J. E. Puig^{1,8} y F. López-Serrano^{2,9}.

¹Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara. Blvd. M. García Barragán # 1451, Guadalajara, Jal. 44430, México; ²Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, D.F. 04510, México; ³o_robles@hotmail.com; ⁴fco_moscoso@yahoo.com; ⁵marellan@cencar.udg.mx; ⁶agonzalezalvarez@yahoo.com; ⁷pedroo.cucei@gmail.com; ⁸puig_jorge@hotmail.com; ⁹flserr@hotmail.com.

Resumen. Se determina el comportamiento del cambio presión con el grado de conversión durante la polimerización del 1,3-butadieno (Bt) vía microemulsión [Surfactante(s)-H₂O-1,3-butadieno], se comparan estos resultados con los obtenidos en una polimerización en emulsión convencional del mismo monómero. Los surfactantes utilizados fueron el bromuro de didodecildimetilamonio (DDAB) y el didodeciltrimetilamonio (DTAB), las polimerizaciones vía microemulsión se llevaron a cabo a 60 °C en reactores por lotes que permiten monitorear presión y controlar la temperatura de reacción. Los resultados muestran que la cantidad solubilizada por la microemulsión es menor que la indicada por el diagrama de fases, es decir, la mayor cantidad de 1,3-butadieno se encuentra en la fase gas. Durante la reacción de polimerización la presión del monómero no polimerizado disminuye conforme la reacción avanza. Los resultados muestran que se existe relación cuantitativa entre la conversión y la presión que puede ser explicada por la teoría de Flory-Huggins.

Introducción

El 1,3-butadieno (Bt) es el monómero principal para la fabricación de hule sintético del tipo BR (*butadiene-rubber*) y SBR (*Styrene Butadiene Rubber*)¹. Principalmente, el Bt es polimerizado en emulsión o en solución aniónica², en fase líquida dispersa o solubilizado en un hidrocarburo, respectivamente; se ha probado recientemente por nuestro grupo de trabajo que el Bt se polimeriza en microemulsión, aquí el monómero se encuentra disperso en micelas de tamaño nanoscópico³.

El interés del presente trabajo radica en comparar el comportamiento de la variación de la presión del Bt en la polimerización de este monómero en emulsión versus microemulsión. Por ejemplo, la medición de presión en un sistema heterogéneo, tal como en una emulsión, indica la calidad del mezclado del sistema. Por otro lado, durante la reacción de polimerización la presión del sistema cambia con el grado de conversión de monómero a polímero, este cambio de presión depende en gran parte de su cinética⁴. En este trabajo se propone una estimación de la conversión en ambos sistemas de polimerización a partir del conocimiento de la cinética del sistema y de la teoría de Flory-Huggins. El comportamiento de presión-conversión según Flory-Huggins viene dado por⁵:

$$\ln a_1 = \ln \frac{p}{p_0} = \ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{r}\right)\phi_2 + \chi\phi_2^2 \quad (1)$$

Donde:

r es el número de segmentos de polímero definido como el volumen molar de polímero dividido entre el volumen molar del monómero, p_1^0 es la presión vapor del monómero, ϕ_2 es la fracción volumen de polímero y χ es el parámetro de interacción de Flory_Huggins.

La relación entre ϕ_2 y la conversión (x) del sistema viene por:

$$\phi_2 = \frac{\frac{x}{\rho_p}}{\frac{x}{\rho_p} + \frac{(1-x)}{\rho_m}} \quad (2)$$

Donde ρ_p es la densidad del polímero (0.89-0.90 kg/L) y ρ_m es la densidad del monómero (0.60-0.62 kg/L)⁶.

Sección Experimental

El sistema formado por Surfactante(s)-H₂O-Bt forma microemulsiones directas a una temperatura de 60°C; la formulación es dada en la Tabla 1³. Los surfactantes utilizados fueron el bromuro de didodecildimetilamonio (DDAB), pureza mayor al 98 %; y el didodeciltrimetilamonio (DTAB), pureza superior al 99 %. El monómero de 1,3-butadieno fue proporcionado a un 99.95%, se utilizo como iniciador persulfato de potasio (KPS) y como desactivador de la polimerización hidroquinona (HQ).

La polimerización del Bt en microemulsión se lleva a cabo en un reactor de acero inoxidable (CEMCO) de 1200 ml de capacidad, enchaquetado y con serpentín interno; este reactor permite medir presión, controlar la temperatura de reacción, así como muestrear a tiempo determinados. El reactor fue cargado inicialmente con la mezcla S(s)-H₂O-KPS (Tabla 1), la cual se desoxígena con una corriente de nitrógeno gas libre de trazas de oxígeno, mediante agitación y al menos tres ciclos de presurizado (4 kg/cm²) y purgado, al final del último ciclo el reactor se presuriza a 0.2 kg/cm² con nitrógeno gas. El Bt medido en volumen se adiciona al reactor de CEMCO que contiene la mezcla S(s)-H₂O-KPS a una temperatura de 30°C, esto para evitar un aumento súbito de presión, una vez con la carga completa el reactor es llevado a 60°, el sistema de control de temperatura estabiliza la mezcla reaccionante a los seis minutos, tiempo en el cual la conversión es despreciable. La conversión es evaluada por gravimetría, el látex obtenido en cada muestreo es desactivado con HQ.

Tabla 1³
Receta típica para una polimerización en microemulsión

Componente	% en peso
1,3-Butadieno	9 %
DTAB/DDAB = 3/1	15 %
H ₂ O	76 %
KPS (Persulfato de potasio).	1 % respecto al peso del monómero.
HQ (Hidroquinona)	1.25g (Sol. 0.05M/5g látex)

Resultados y Discusión

A 60 °C el Bt se encuentra distribuido tanto en el seno de la microemulsión, como en el espacio libre del reactor, ejerciendo una presión de equilibrio, está es cercana a su presión vapor (~ 7.17 atm), máximo en la curva de presión versus tiempo (ver Figura 1); el máximo alcanzado inicialmente no está relacionado con la cinética de polimerización, sino con la forma en se que carga Bt al reactor, se introduce a 30 °C y el control de temperatura lo estabiliza a 60 °C. El valor de la presión máxima de equilibrio indica que gran parte del Bt se encuentra en la fase gas. La disminución de la presión se debe al consumo de Bt en la reacción de polimerización, el Bt en la fase gas se difunde hacia nuevas micelas polimerizándose en ellas, este proceso sucede continuamente. La reacción de polimerización del Bt (Figura 1) es mucho más rápida comparada con que se lleva a cabo en una polimerización en emulsión del mismo monómero, es necesario hasta 9 horas para alcanzar conversiones cercanas al 60%⁷. En la misma Figura 1 se presenta el comportamiento de conversión versus tiempo, se alcanzan conversiones de $65 \pm 4\%$ en tiempos menores a 200 minutos.

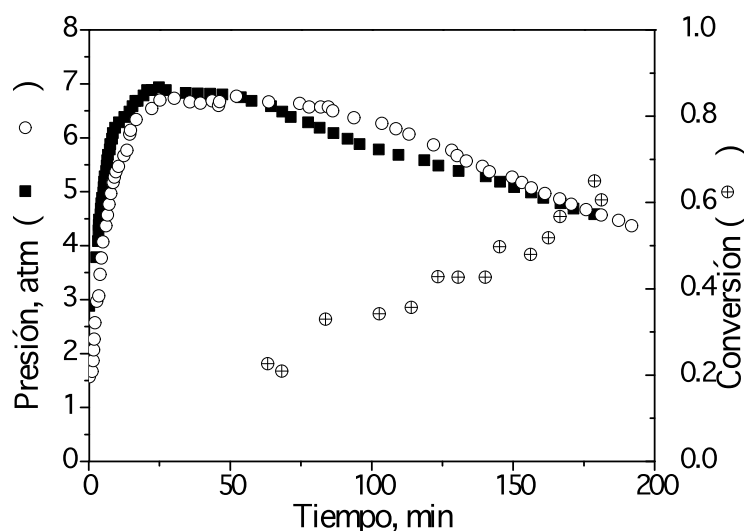


Figura 1. Comportamiento Presión-tiempo y Conversión-tiempo en una la polimerización de Bt en microemulsión a 60°C.

En la Figura 2 se presenta el comportamiento de presión versus conversión para una polimerización del Bt en emulsión convencional⁴, las reacciones fueron llevadas con diferentes contenidos de surfactante en la formulación (2, 1, 1/4 ó 1/8 en partes por peso), observe que la conversión no se ve afectada por el contenido de surfactante. Las reacciones de polimerización en emulsión se realizaron a una temperatura de 50°C, aunque está temperatura difiere en 10°C para las polimerizaciones en microemulsión, resulta útil las conclusiones generales que se obtienen de está comparación. Note que la presión se mantiene constante ($\sim 4.66 \pm 0.02$ atm) para conversiones menores a 0.58, en la figura este punto se marca como x' , la presión es cercana a la presión vapor del Bt (~ 5.59 atm a 50 °C); en la cinética de la polimerización en emulsión este comportamiento se identifica como Intervalo I y II. A partir de la conversión x' la presión disminuye continuamente, este comportamiento indica que no existe fase dispersa y que todo el Bt no polimerizado ahora

se encuentra disuelto en las partícula del polímero; la concentración del monómero en las partículas disminuye continuamente hasta alcanzar conversiones entre 80 a 100%. Este comportamiento es identificado en la cinética de polimerización en emulsión como Intervalo III, el valor reportado para x' se encuentra entre 0.58 a 0.60^{4,7}.

En la misma Figura 2, se presenta el ajuste de los datos de presión-conversión a la ecuación (1), se considera el parámetro de interacción de Flory_Huggins y la presión vapor del componente puro como parámetros de ajuste. Se presentan las predicciones considerando los tres intervalos de la cinética de polimerización en emulsión (línea A) y las predicciones considerando sólo el intervalo III (línea B), donde la teoría de Flory-Huggins⁵ se cumple. La estimación representada por la línea B es excelente para conversiones mayores que x' .

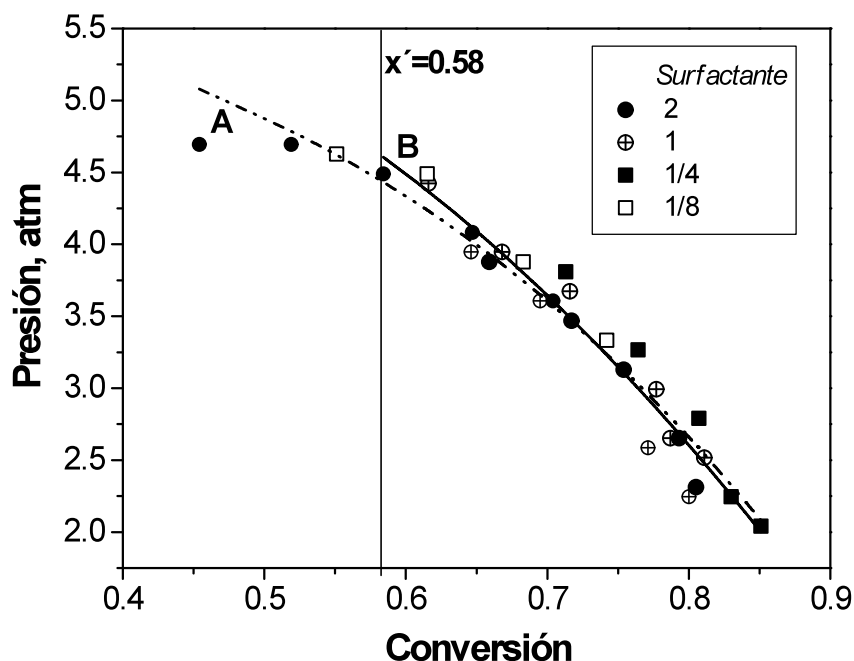


Figure 2. Ajuste de los datos Presión-Conversión⁴ de una polimerización de Bt en emulsión, considerando la ecuación (1) y conversiones mayores que x' , se determina $p_1^0 = 5.82$ atm y $\chi = -0.360$.

En la Figura 3 se presenta el comportamiento presión-conversión para la polimerización del Bt en microemulsión, la disminución de la presión del monómero se debe a una difusión permanente a través de la fase continua y una consecuente polimerización, de tal forma que el número de partículas crece constantemente, la cinética de polimerización en microemulsión está caracterizada por una nucleación continua de partículas, de tal forma que el diámetro de las partículas es constante, los valores reportados por nuestro grupo de trabajo³ se encuentran alrededor de 30 nm. El ajuste de los datos presión-conversión a la ecuación (1) es realizado tomado como parámetro libres al parámetro de interacción de Flory_Huggins y a la presión vapor del componente puro (Curva A); el ajuste también se realizó considerando el parámetro de interacción de Flory_Huggins como parámetro libre y considerando el valor de la presión vapor del componente puro (Bt) como conocido. Los ajustes en ambos casos no resultan tan buenos como en el caso de emulsión, esto se debe

posiblemente a que la miscibilidad entre el monómero (Bt) y su polímero (RB) se vé afectada por el entrecruzamiento excesivo (contenido de gel) que se presenta en el RB obtenido en microemulsión, se tiene ~ 66% de gel; otro factor que afecta es el altísimo peso molecular obtenido ($\sim 10^7$ Dalton)³. Estas dos características de la polimerización del Bt en microemulsión afecta notablemente el parámetro de interacción de Flory-Huggins y por lo tanto la ecuación (1) no describe completamente el comportamiento presión-conversión en este sistema de polimerización.

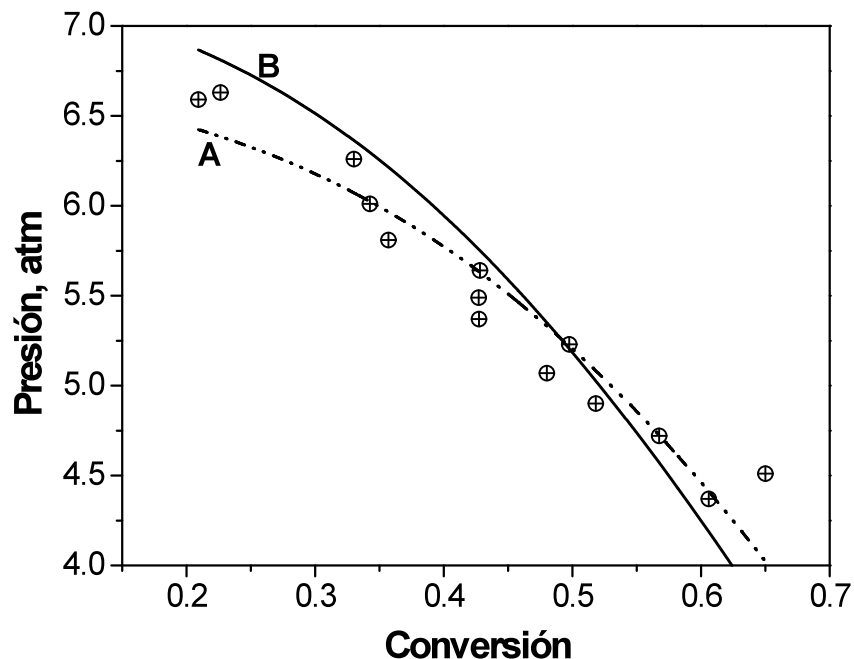


Figure 3 . Ajuste de la ecuación 1, considerando, A: $p_1^0=6.63$ atm y $\chi=-0.733$;
B: $p_1^0=7.17$ atm, $\chi=-1.222$.

Conclusiones

El comportamiento de presión-conversión que se presenta para $x > x'$, intervalo III en cinética de polimerización en emulsión del Bt, es comparable al comportamiento presión-conversión de una polimerización en microemulsión para conversiones mayores a x' . Se reporta que el parámetro interacción de Flory-Huggins (χ) para el sistema monómero-polímero (partícula) (Bt-RB) es de -0.360, el valor negativo del parámetro de muestra que el sistema tiene un mezclado exotérmico. El valor de χ es independiente del peso molecular, pero es afectado notablemente por el polímero insoluble formado durante el proceso de polimerización, así que el valor determinado para χ en microemulsión no es preciso.

Referencias

- 1 C. S. Chern, Principles and Applications of Emulsion Polymerization, Wiley, New York. 2008.
- 2 G. Odian, Principles of Polymerization, 4th Ed. Wiley, New York, 2004.
- 3 O. Robles-Vásquez, F. Moscoso-Sánchez, M. R. Arellano-Martínez, A. González-Álvarez, J. E. Puig, and F. López-Serrano, por publicarse.
- 4 E. J. Meehan J. Polymer Science. 1946,1, 38.
- 5 J. M., Prausnitz; R. N. Lichtenthal, and E. Gomes, Molecular Thermodynamics of Fluids Phase Equilibria. , 1999.
- 6 J. V Oliveira, and A.M. Cohen Uller. Solubility of pure 1,3 butadiene and methyl propene and their mixtures in pure n-methyl-2-pyrrolidone and in its aqueous solutions *Fluid Phase Equilibria*. 1996, 118, 133-141
- 7 P. A. Weerts Van der Loos; and A. L German. *Makromol. Chem.* 1991, 192, 1993-2008.

PATROCINADORES

