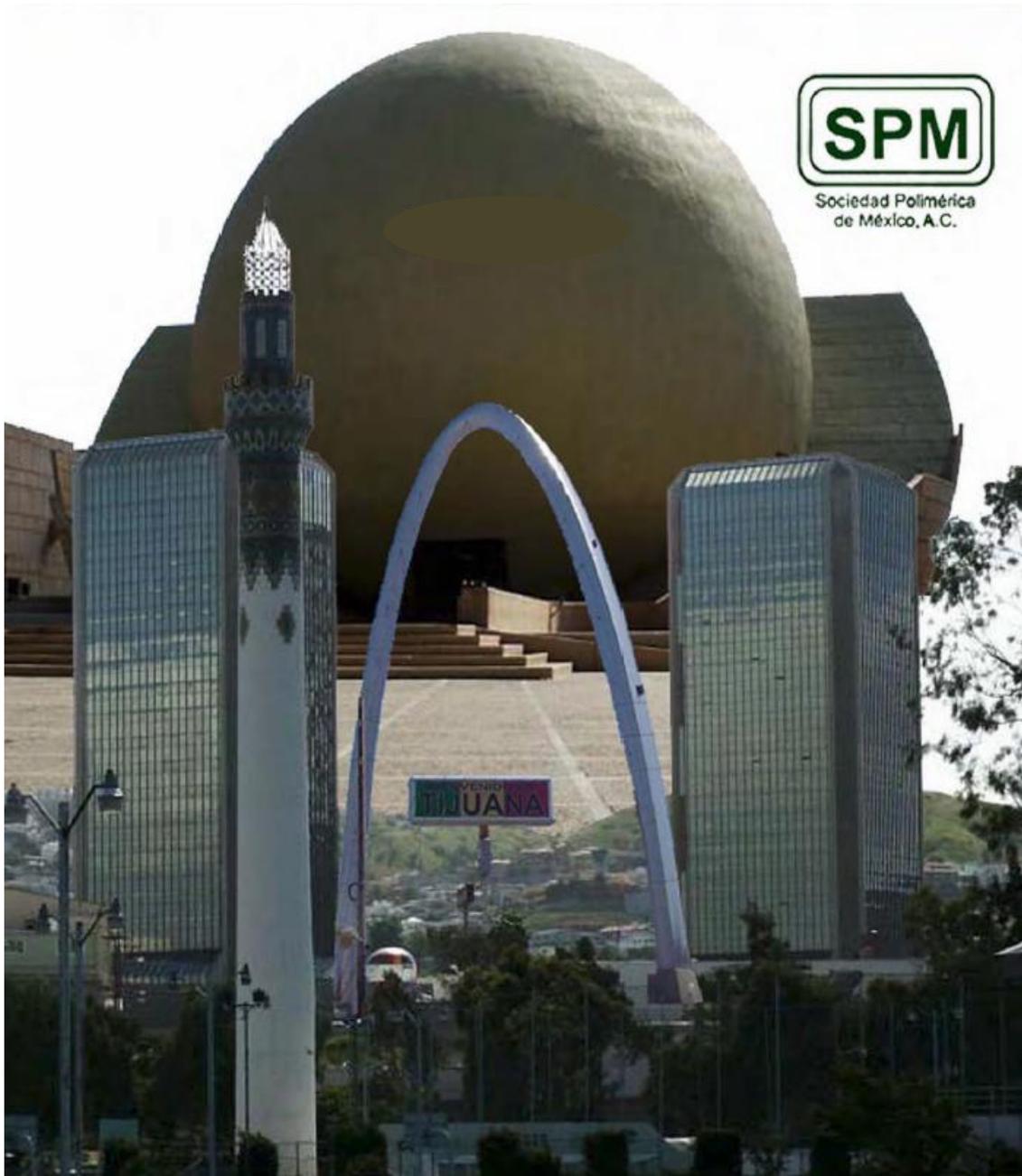


SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO



***Tijuana, Baja California del 11 al 14 de
octubre de 2010.***

XXIII Congreso Nacional de la S.P.M.

Información Legal:

SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO, Año 9, No. 9, enero – diciembre 2010, 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, 12 de enero de 2011.

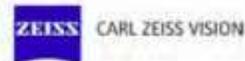
Las opiniones expresadas por los autores, no necesariamente reflejan la postura del editor de la publicación.

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

***Antonio Martínez-Richa, Angel Licea-Claverie y
Arturo Zizumbo-López***

PATROCINADORES





XXIII CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO

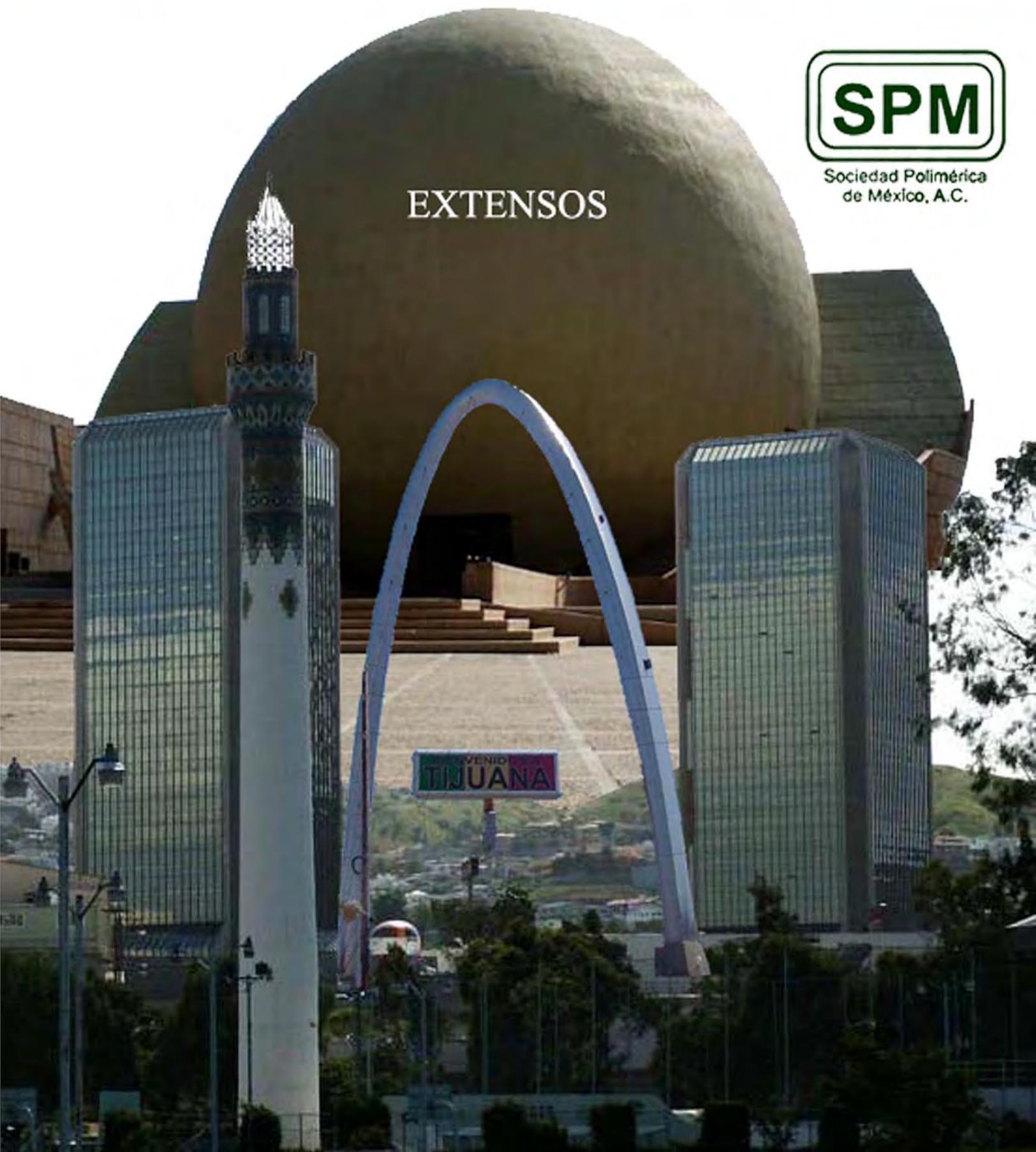
Tijuana, B.C.

11-14 de Octubre del 2010



Sociedad Polimérica
de México, A.C.

EXTENSOS



COMITÉ EJECUTIVO

SPM 2009-2011

Presidente SPM

Dr. Antonio Martínez Richa

Secretario SPM

Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega

Tesorero SPM

Dr. Angel Licea Claveríe

Secretaria de Publicaciones

Dra. Beatriz García Gaitán

Secretario de Desarrollo Tecnológico

Dr. Gabriel Luna Bárcenas

Secretario de Relaciones Industriales

Dr. Enrique Saldivar Guerra

Secretario de Asuntos Académicos

Dr. Eduardo Mendizábal Mijares

Edición de Extensos

Arturo Zizumbo López

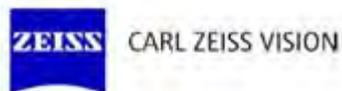
Instituto Tecnológico de Tijuana

Tijuana, B.C.

PATROCINADORES



VALREP S.A. de C.V.





COMITÉ ORGANIZADOR NACIONAL

Dr. Antonio Martínez Richa	Universidad de Guanajuato
Dr. Angel Licea Claveríe	Instituto Tecnológico de Tijuana
Dr. Roberto Olayo González	Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Dra. Guillermina Burillo Amezcua	Universidad Nacional Autónoma de México
Dr. Carlos Velasco Santos	Instituto Tecnológico de Querétaro
Dr. Manuel Aguilar Vega	Centro de Investigación Científica de Yucatán
Dr. Enrique Saldívar Guerra	Centro de Investigación en Química Aplicada
Dr. Alberto Álvarez Castillo	Instituto Tecnológico de Zacatepec
Dr. Rubén González Núñez	Universidad de Guadalajara
Dr. Rodolfo Cruz Silva	Universidad Autónoma del Estado de Morelos
Dra. Rocío Antonio Cruz	Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

COMITÉ ORGANIZADOR LOCAL

Dr. Angel Licea Claveríe	Instituto Tecnológico de Tijuana
Dr. Arturo Zizumbo López	Instituto Tecnológico de Tijuana
Dr. Shui Wai Lin Ho	Instituto Tecnológico de Tijuana
Dr. Sergio Pérez Sicairos	Instituto Tecnológico de Tijuana
Dr. José Manuel Cornejo Bravo	Universidad Autónoma de Baja California
Dr. Eduardo Rogel Hernández	Universidad Autónoma de Baja California
Dr. Felipe Castellón Barraza	Centro de Nanociencias y Nanotecnología (UNAM)

COMITÉ HONORARIO

Dra. Ana María Mendoza Martínez	Dirección General de Educación Superior Tecnológica
Dr. Leonardo Ríos Guerrero	Director Adjunto de Desarrollo Tecnológico (CONACYT)
M.C. José Guerrero Guerrero	Director del Instituto Tecnológico de Tijuana
Dr. Sergio Palafox Maestre	Director de la F. de Ciencias Químicas e Ingeniería (UABC)
Dr. Leonel Cota Araiza	Centro de Nanociencias y Nanotecnología (UNAM)



INTRODUCCIÓN

La Sociedad Polimérica de México A.C. (SPM) y el Instituto Tecnológico de Tijuana le dan la más cordial bienvenida a los participantes del XXIII Congreso Nacional de la SPM que por primera ocasión se celebra en la noroeste ciudad de Tijuana, Baja California.

La SPM es la organización nacional más grande dedicada a la ciencia y tecnología de los polímeros con miembros tanto de la academia como de la industria.

La SPM ha entrado en un proceso franco de internacionalización y de mejora en su organización nacional. Esto ha sido consecuencia natural del hecho de que sus miembros son investigadores y tecnólogos activos en el ámbito nacional e internacional en colaboración permanente con científicos de diferentes partes del mundo. La SPM está renovando su página WEB y su membresía en el REINICYT del CONACYT, en la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) en la Federación de Polímeros del Pacífico (PPF) y últimamente en la Organización de Sociedades Químicas del Pacífico (PacifiChem). También la SPM mantiene colaboración estrecha con Sociedades poliméricas de países iberoamericanos, latinoamericanos y con la División Química de Polímeros de la Sociedad Americana de Química (ACS).

En el XXIII Congreso nacional se cuenta con la presencia de cuatro plenaristas internacionales y diez y seis invitados nacionales de muy alto nivel que dan un panorama de la investigación en polímeros de mayor actualidad. Este evento está organizado en el formato de Minisimposios temáticos: Síntesis precisa de polímeros con arquitectura o función especial, Química de Radiaciones en polímeros, polímeros conductores y sus aplicaciones, Nanotecnología en polímeros, Polímeros para aplicaciones biomédicas y biomateriales, Membranas poliméricas para procesos de separación, Materiales compuestos e Ingeniería de Polímeros; entre otras temáticas.

Por otro lado el evento inicia con un Foro Tecnológico denominado "Innovación en polímeros para usos biomédicos mediante la vinculación efectiva de la academia con la industria" con el objetivo de Impulsar la vinculación de los Centros de investigación e Instituciones de educación superior que realizan investigación en polímeros con empresas del sector de productos médicos en Baja California.

Este magno evento nacional de polímeros ha sido posible con el apoyo decidido de la Dirección General de Educación Superior Tecnológica (DGEST), el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y la Universidad Autónoma de Baja California (UABC), aunado a patrocinadores de la iniciativa privada.

Esperamos que todos disfruten de este evento y que cumpla con sus expectativas en beneficio de su desarrollo profesional, además esperamos que su estancia en la esquina mas septentrional del país, en el estado de Baja California, sea placentera y motivante.

Angel Licea Claverie
Presidente del Comité Organizador

Antonio Martínez Richa
Presidente de la SPM



MESA DIRECTIVA 2009-2011

Presidente
Antonio Martínez Richa

Secretario
Manuel Aguilar Vega

Tesorero
Angel Licea Claverie

Publicaciones
Beatriz García Gaitán

Asuntos Académicos
Eduardo Mendizábal Mijares

Desarrollo Tecnológico
Gabriel Luna Bárcenas

Relaciones Industriales
Enrique Saldivar Guerra

www.spmexico.org



XXIII CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD
POLIMÉRICA DE MÉXICO

Tijuana, B.C.

11-14 de Octubre del 2010

PROGRAMA GENERAL

XXIII CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
Tijuana, Baja California 2010

Lunes 11 de Octubre
(Sala A)

14:00-17:00 REGISTRO

14:00-17:00 hrs. **Foro tecnológico: Innovación en polímeros para usos biomédicos mediante la vinculación efectiva de la academia con la industria.**

14:00 Bienvenida (Ricardo Vera IIM-UNAM, Moderador)

14:20 José de Jesús Figueroa (Cluster de Productos Médicos de B.C.)

14:40 Roberto Olayo (UAM-Iztapalapa)

15:00 Oliverio Rodríguez (CIQA-Salttillo)

15:20 Alejandro Juárez (IN de Cardiología)

15:40 Gabriel Luna (CINVESTAV-Querétaro)

16:00 Jesús Valdez (CARL ZEISS VISION)

16:20 Ángel Licea (IT de Tijuana)

16:40 Leonardo Ríos (CONACYT)

17:00-17:15 CAFÉ

17:15 hrs. INAUGURACIÓN

18:00-19:00 hrs. PLENARIA 1

Michael R. Wertheimer, Ecole Polytechnique Montreal.

Fabrication and characterisation of "polymer"-like organic thin films for applications in biomedical engineering.

19:00-21:00 hrs. Coctel Bienvenida-FOYER Camino Real Tijuana.



XXIII CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD
POLIMÉRICA DE MÉXICO

Tijuana, B.C.

11-14 de Octubre del 2010

Martes 12 de Octubre (Sala A)	Martes 12 de Octubre (Sala B)
<p>9:00-10:00 hrs PLENARIA 2 Witold Brostow, University of North Texas Improvement of tribological and mechanical properties of polymers by nanohybrid formation.</p>	
<p>Minisimposio: Nanotecnología en polímeros: autoensamble, nanomateriales y nanocompositos. 10:00-10:30 Invitado 1: Víctor Manuel Castaño Meneses; Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada - UNAM. (329) Nano-bio-ópticas. Retos y oportunidades.</p>	<p>Minisimposio: Materiales compuestos e ingeniería de polímeros. 10:00-10:30 Invitado 2: Dr. Rubén González Núñez, CUCEI- Udg. (309) Preparación y caracterización de materiales compuestos con fibra de agave vía rotomoldeo.</p>
<p>10:30 CAFÉ</p>	<p>10:30 CAFÉ</p>
<p>10:45-11:15 Invitado 3: Francisco J. Medellín Rodríguez, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. (249) Nanoestructuración de sistemas poliméricos con aditivos 11:15 (224) Formación de micelas con respuesta a la temperatura y al pH; diferentes rutas sintéticas 11:35 (226) Síntesis de copolímeros en dibloque en base a poliestireno y estudio de nanoestructuras formadas en estado sólido. 11:55 (316) Nuevo método para la funcionalización de nanopartículas de TiO₂. Estudios teóricos y experimentales. 12:15 (250) Síntesis y caracterización de sílica mesoporosa MCM-41 hibridizada con nylon 6. 12:35 (282) Caracterización or AFM de capas delgadas de copolímeros en bloque de poli(N-isopropilacrilamida) y (met)acrilatos.</p>	<p>10:45 (234) Síntesis de resinas poliéster reforzadas con celulosa, a partir de PET y madera degradados Químicamente. 11:05 (246) Efecto de las variables de hilatura para el control de la forma y propiedades físicas de la fibra acrílica, en un proceso de extrusión en húmedo. 11:25 (219) Caracterización óptica y morfológica de películas poliméricas dopadas con compuestos fluorescentes derivados de estirilpiridina. 11:45 (297) Influencia del soporte polimérico sobre la cinética de extracción de oro usando resinas impregnadas con líquidos iónicos. 12:05 (300) Aprovechamiento del cabello humano en la obtención de nuevos materiales hidrofílicos 12:25 (198) Polimerización en emulsión del acetato de vinilo con acrilato de butilo usando BHET de la depolimerización del polietilen tereftalato (PET) de los residuos de botellas como cosurfactante.</p>
<p>13:00-15:00 COMIDA</p>	
<p>15:00-16:00 PLENARIA 3 Benjamin Chu, Stony Brook University, New York. Breakthrough nanofiber technology for environment and health.</p>	
<p>16:00-16:15 CAFÉ</p>	

Minisimposio: Nanotecnología en polímeros: autoensamble, nanomateriales y nanocompósitos.

16:15-16:45 Invitado 4: Carlos Velasco Santos, IT de Querétaro

(268) Nanocompositos poliméricos en base a alótropos del carbono nanométricos: síntesis, funcionalización y propiedades.

16:45 (241) Optimización de las propiedades térmicas y de conductividad iónica en nanocompósitos electrolitos.

17:05 (258) Síntesis y caracterización de nanocompositos quitosano-almidón reforzados con nanopartículas de SiO₂ obtenidas mediante bioproceso de vermicompostaje.

Tópicos generales.

17:25 (293) Evaluación de un hidrogel entrecruzado de quitosano y celulosa en la adsorción de un colorante azul de uso textil.

17:45 (252) A new rheological method to obtain gel point.

Minisimposio: Membranas poliméricas para procesos de separación.

16:15-16:45 Invitado 5: María Mónica Castillo Ortega, UNISON

Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales

(206) Preparación, caracterización y usos potenciales de membranas de acetato de celulosa.

16:45-17:15 Invitado 6: Alberto Ruiz Treviño, Universidad Iberoamericana, Campus Santa Fe, México DF.

(262) Diseño de las propiedades de transporte de gases en membranas poliméricas mediante modificaciones estructurales al volumen libre.

17:15 (186) Annealing e hidrólisis de membranas de diacetato y triacetato de celulosas mezcladas y su efecto sobre el proceso de osmosis inversa.

17:30 (270) Desarrollo de membranas hibridas en base a poliuretano y queratina de pluma de ave para la remoción de cromo hexavalente y arsénico en agua.

17:45 (214) Membranas para separación CH₄/N₂. Influencia de la segregación en fases en las propiedades finales

18:00-18:30 Invitado 7: Sui Wai Lin Ho, Instituto Tecnológico de Tijuana.

(314) Preparation and characterization of negatively charged polymeric membranes and its applications for waste water treatment processes.

18:30-19:00 Invitado 8: Manuel Aguilar Vega, CICY-Mérida.

(318) Propiedades de transporte de gases en copoliaramidas aromáticas con diferentes tipos de bloques.

19:00 -21:00 hrs. SESIÓN DE CARTELES Vino y Botanas



XXIII CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD
POLIMÉRICA DE MÉXICO

Tijuana, B.C.

11-14 de Octubre del 2010

Miercoles 13 de Octubre (Sala A)	Miércoles 13 Octubre (Sala B)
<p>9:00 hrs PLENARIA 4 Arthur F. Diaz, San Jose State University, California. Electrochemical generation and characterization of conducting polymers .</p>	
<p>Minisimposio: Química de radiaciones en polímeros y polímeros conductores.</p> <p>10:00-10:30 Invitado 9: Emilio Bucio Carrillo Instituto de Ciencias Nucleares UNAM. (317) Polímeros fluorados y su resistencia a la radiación. 10:30 Café</p>	<p>Minisimposio: Síntesis precisa de polímeros con arquitectura o función especial.</p> <p>10:00-10:30 Invitado 10: Ramiro Guerrero Santos, CIQA Saltillo (305) Avances y futuro de las polimerizaciones RAFT 10:30 Café</p>
<p>10:45-11:15 Invitado 11: Juan Carlos Ruiz, Ecole Polytechnique of Montreal, Canadá. (232) Plasma and vacuum-ultraviolet (VUV) photo-polymerisation of oxygen rich thin films.</p> <p>11:15 (188) Comportamiento pH sensible de un nuevo copolímero de injerto binario de (PP-g-DMAEMA)-g-Aac. 11:35 (189) Síntesis y caracterización de una red interpenetrada NIPAAM/NAS injertada en polipropileno mediante radiación, para la inmovilización de vesículas. 11:55 (294) Entrecruzamiento de poli (acetato de vinilo) mediante luz ultravioleta y radiación gamma. 12:15 (242) Sensibilidad piezo-resistiva de materiales compuestos de poli(dimetilsiloxano) y polianilina sometidos a compresión 12:35 (325) Estudio del electrodeposición del polipirrol en presencia de aditivos no electroactivos.</p>	<p>10:45-11:15 Invitado 12: Angel Licea Claverie, Instituto Tecnológico de Tijuana. (281) Estrategias y limitaciones en la preparación de nanogeles sensibles a la temperatura y al pH.</p> <p>11:15 (231) Polimerización de estireno por ATRP en disolventes polares. Desarrollo del catalizador $Cp^*RuCl[PPh_2(CH_2-NH-p-C_6H_4)-CO_2H]_2$ conteniendo grupos polares. 11:35 (303) Síntesis de polímeros telequéricos con diversas funcionalidades vía raft y su aplicación en la preparación de redes poliméricas. 11:55 (216) Estudio de la transición de fase de hidrogeles de PNIPAM mediante espectroscopía óptica y dieléctrica. 12:15 (299) Electropolimerización de diclorosilanos.</p>
<p>13:00-15:00 COMIDA</p>	
<p>15:00-16:00 PLENARIA 5 Takashi Isoshima, RIKEN Japón. Surface morphology transition of radiation-grafted binary copolymers induced by external stimuli.</p>	
<p>16:00-16:15 CAFÉ</p>	



XXIII CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD
POLIMÉRICA DE MÉXICO

Tijuana, B.C.

11-14 de Octubre del 2010

16:15-16:45 Invitado 13: Guillermina Burillo Amezcua,
Instituto de Ciencias Nucleares UNAM
**(328) Síntesis de nuevos sistemas poliméricos para la
retención de iones pesados.**

**Minisimposio: Polímeros para aplicaciones biomédicas
y biomateriales.**

16:45-17:15 Invitado 14: Dr. José Manuel Cornejo
Bravo, UABC.

**(238) Polielectrolitos hidrofóbicos y su aplicación
farmacéutica.**

17:15 (287) Liberación de ampicilina sódica desde
hidrogeles sensibles a la temperatura y al pH.

17:35 (295) Síntesis de nanohidrogeles inteligentes
mediante polimerización en microemulsión iniciada por
radiación gamma.

17:55 (194) Síntesis de nanogeles sensibles a la
temperatura y al pH vía polimerización por emulsión
sin detergente.

20:00-24:00 Hrs. Fiesta de clausura con evento cultural y entrega de premios tesis en polímeros 2009.



**XXIII CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD
POLIMÉRICA DE MÉXICO**

Tijuana, B.C.

11-14 de Octubre del 2010

Jueves 14 de Octubre (Sala A)	Jueves 14 de Octubre (Sala B)
<p>Minisimposio: Polímeros para aplicaciones biomédicas y biomateriales.</p> <p>10:00-10:30 Invitado 15: Dr. Roberto Olayo González, UAM-I (237) Modificación Superficial de Andamios Poliméricos para Ingeniería de Tejidos.</p>	<p>Minisimposio: Síntesis precisa de polímeros con arquitectura o función especial.</p> <p>10:00-10:30 Invitado 16: Enrique Saldivar Guerra, CIQA Saltillo. (283) Integración directa de las ecuaciones de distribución completa de pesos moleculares en polimerización RAFT. Algoritmos y nuevos hallazgos mecanísticos.</p>
10:30 CAFÉ	10:30 CAFÉ
<p>10:45 (251) Síntesis e hibridación del ácido l-láctico con sílicas mesoporosas para aplicaciones biocompatibles</p> <p>11:05 (327) poli(éster-uretano-amida)s derivados de poli(ϵ-caprolactona) y extendedores de cadena alifáticos diamida-diol. síntesis y caracterización</p> <p>11:25 (193) Preparación de un biomaterial de matriz pericardial descelularizado: impacto de la eliminación de células sobre las propiedades bioquímicas, estructurales y biomecánicas.</p>	<p>10:45 (286) Efecto de la relación de monómeros, tamaño de partícula y tiempo de alimentación, en las propiedades mecánicas y en el acomodo de las cadenas, de los copolímeros de composición variable. sistema: acrilato de butilo/estireno.</p> <p>11:05 Amy Grace Savage Gómez, Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA). Premio a mejor tesis en polímeros 2009, categoría tesis de maestría. Desarrollo de nuevos aditivos antiencogimiento a partir de la glicerina para la fotopolimerización catiónica de monómeros epóxidos.</p>
12-13 HRS REUNIÓN SPM	
14-21 HRS EXCURSIÓN A VALLE DE GUADALUPE con cena en PUERTO NUEVO (Costo \$400 Pesos)	

PROGRAMA POR MINISIMPOSIO

NANOTECNOLOGÍA EN POLÍMEROS: AUTOENSAMBLE, NANOMATERIALES Y NANOCOMPÓSITOS

ORGANIZADORES: Carlos Velasco, IT de Querétaro
Angel Licea claverie, IT de Tijuana

MARTES 12, CONTRIBUCIONES ORALES.

9:00-10:00 PLEN-2	Witold Brostow University of North Texas. IMPROVEMENT OF TRIBOLOGICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMERS BY NANOHYBRID FORMATION	
10:00-10:30 INV-1	Víctor Manuel Castaño Meneses, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM. (329) NANO-BIO-ÓPTICAS. RETOS Y OPORTUNIDADES.	
10:30	CAFÉ	
10:45-11:15 INV-3	Francisco J. Medellín Rodríguez, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. (249) NANOESTRUCTURACIÓN DE SISTEMAS POLIMÉRICOS CON ADITIVOS.	
11:15-11:35 O-NAN-1	(224) FORMACIÓN DE MICELAS CON RESPUESTA A LA TEMPERATURA Y AL pH; DIFERENTES RUTAS SINTÉTICAS	
11:35-11:55 O-NAN-2	(226) SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS EN DIBLOQUE EN BASE A POLIESTIRENO Y ESTUDIO DE NANOESTRUCTURAS FORMADAS EN ESTADO SÓLIDO.	
11:55-12:15 O-NAN-3	(316) NUEVO MÉTODO PARA LA FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE TiO ₂ . ESTUDIOS TEÓRICOS Y EXPERIMENTALES	
12:15-12:35 O-NAN-4	(250) SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SÍLICA MESOPOROSA MCM-41 HIBRIDIZADA CON NYLON 6	
12:35-12:55 O-NAN-5	(282) CARACTERIZACIÓN POR AFM DE CAPAS DELGADAS DE COPOLÍMEROS EN BLOQUE DE POLI(N-ISOPROPILACRILAMIDA) Y (MET)ACRILATOS.	
13:00-15:00	COMIDA	
15:00-15:00 PLEN-3	Benjamin Chu Stony Brook University, New York. BREAKTHROUGH NANOFIBER TECHNOLOGY FOR ENVIRONMENT AND HEALTH.	
16:00-16:15	CAFÉ	
16:15-16:45 INV-4	Carlos Velasco, Instituto Tecnológico de Querétaro (268) NANOCOMPOSITOS POLIMÉRICOS EN BASE A ALÓTROPOS DEL CARBONO NANOMÉTRICOS: SÍNTESIS, FUNCIONALIZACIÓN Y PROPIEDADES	
16:45-17:05 O-NAN-6	(241) OPTIMIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS Y DE CONDUCTIVIDAD IÓNICA EN NANOCOMPÓSITOS ELECTROLITOS.	
17:05-17:25 O-NAN-7	(258) SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPOSITOS QUITOSANO-ALMIDÓN REFORZADOS CON NANOPARTÍCULAS DE SiO ₂ OBTENIDAS MEDIANTE BIOPROCESO DE VERMICOMPOSTAJE.	

MARTES 12, SESIÓN DE CARTELES, 19-21 HRS.

C-NAN-1	(235) ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DE NANOPARTÍCULAS DE POLIPIRROL OBTENIDAS POR MEDIO DE UN PLASMA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA.	
C-NAN-2	(292) NANOPARTICULAS DE PLATA PREPARADAS IN SITU EN NANOFIBRAS DE QUITOSÁN.	
C-NAN-3	(263) SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS BIOCIDAS QUITOSANO-ALMIDÓN REFORZADAS CON NANOPARTÍCULAS.	

C-NAN-4	(333) USO DE MICROEMULSIONES BICONTÍNUAS PARA LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA.	
C-NAN-5	(233) FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE CON COLATO DE METILO.	
C-NAN-6	(267) EFECTO DEL INJERTO DE QUERATINA EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE RESINA EPÓXICA REFORZADOS CON NANOTUBOS DE CARBONO.	
C-NAN-7	(276) COMPÓSITOS DE RESINA EPÓXICA MODIFICADOS CON CARBONO FUNCIONALIZADO: MICRO Y NANO REFUERZOS	
C-NAN-8	(298) NANOCOMPUESTO EPÓXICOS HÍBRIDOS: MONITOREO DE LA REACCIÓN DE CURADO MEDIANTE ANÁLISIS DINAMOMECAÁNICO Y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.	
C-NAN-9	(331) DESARROLLO DE PELÍCULAS COMPUESTAS DE P3OT CON NANOTUBOS DE CARBÓN FUNCIONALIZADOS.	
C-NAN-10	(306) PELÍCULA DE POLIURETANO UREA: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS.	
C-NAN-11	(265) ELABORACIÓN DE NANOCOMPUESTOS EN BASE A UNA MATRIZ POLIMÉRICA DE QUITOSANO Y REFUERZO DE ÓXIDO DE GRAFENO MODIFICADO QUÍMICAMENTE.	
C-NAN-12	(304) NANOCONTENEDORES POLIMÉRICOS INTELIGENTES POR ELECTROHILADO.	
C-NAN-13	(239) CONSTRUCCIÓN DE ANDAMIOS POR ELECTROHILADO MODIFICADOS CON POLIPIRROL POR PLASMA PARA EL CRECIMIENTO DE CÉLULAS DE CARTÍLAGO.	
C-NAN-14	(223) FORMACIÓN DE MICELAS DE TAMAÑO NANOMÉTRICO A PARTIR DE HIDROGELES: IMPACTO DEL INICIADOR Y DEL AGENTE DE TRANSFERENCIA DE CADENA.	
C-NAN-15	(336) SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE P(BUA-C-MMA) INJERTADAS CON PANI:SS PROCESABLES POR INKJET PARA SU APLICACIÓN EN SENSORES DE VAPORES ÁCIDOS.	
C-NAN-16	(326) ESTUDIO MORFOLÓGICO DEL AUTO ENSAMBLAJE DE MEZCLAS DE COPOLÍMEROS EN BLOQUE PS-PNIPAM CON HOMOPOLÍMEROS PS Y PNIPAM.	



MATERIALES COMPUESTOS E INGENIERÍA DE POLÍMEROS

ORGANIZADORES: Arturo Zizumbo López, I.T. de Tijuana
Alberto Álvarez Castillo, I.T. de Zacatepec

MARTES 12, CONTRIBUCIONES ORALES.

10:00-10:30 INV-2	Dr. Rubén González Núñez, CUCEI-UdG PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS CON FIBRA DE AGAVE VÍA ROTOMOLDEO.	
10:30	CAFÉ	
10:45-11:05 O-COMP-1	(234) SÍNTESIS DE RESINAS POLIÉSTER REFORZADAS CON CELULOSA, A PARTIR DE PET Y MADERA DEGRADADOS QUÍMICAMENTE.	
11:05-11:25 O-COMP-2	(246) EFECTO DE LAS VARIABLES DE HILATURA PARA EL CONTROL DE LA FORMA Y PROPIEDADES FÍSICAS DE LA FIBRA ACRÍLICA, EN UN PROCESO DE EXTRUSIÓN EN HÚMEDO.	
11:25-11:45 O-COMP-3	(219) CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y MORFOLÓGICA DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS DOPADAS CON COMPUESTOS FLUORESCENTES DERIVADOS DE ESTIRILPIRIDINA.	
11:45-12:05 O-COMP-4	(297) INFLUENCIA DEL SOPORTE POLIMÉRICO SOBRE LA CINÉTICA DE EXTRACCIÓN DE ORO USANDO RESINAS IMPREGNADAS CON LÍQUIDOS IÓNICOS.	
12:05-12:25 O-COMP-5	(300) APROVECHAMIENTO DEL CABELLO HUMANO EN LA OBTENCIÓN DE NUEVOS MATERIALES HIDROFÍLICOS.	
12:25-12:45 O-COMP-6	(198) POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN DEL ACETATO DE VINILO CON ACRILATO DE BUTILO USANDO BHET DE LA DEPOLIMERIZACIÓN DEL POLIETILEN TEREFALATO (PET) DE LOS RESIDUOS DE BOTELLAS COMO COSURFACTANTE.	
13:05	COMIDA	

MARTES 12, SESIÓN DE CARTELES, 19-21 HRS.

C-COMP-1	(200) COMPOSITES DE POLIETILENO Y FIBRA DE AGAVE RECUBIERTOS DE QUITOSANA COMO ADSORBENTE DE CROMO (VI).	
C-COMP-2	(220) MATERIALES COMPUESTOS FIBRO-REFORZADOS CON LOS DESECHOS DE LA FIBRA DE ARROZ.	
C-COMP-3	(222) MATERIALES COMPUESTOS FIBRO-REFORZADOS CON LA FIBRA DEL BAGAZO DE LA CAÑA DE AZÚCAR (<i>Saccharum officinarum</i>).	
C-COMP-4	(274) EFECTO DE LA ABSORCIÓN DE AGUA SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS DE COMPUESTOS POLIPROPILENO-MADERA.	
C-COMP-5	(275) PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS DE MATERIALES COMPUESTOS PEBD-RESIDUO DE MADERA PREPARADOS POR INYECCIÓN Y COMPRESIÓN.	
C-COMP-6	(201) INFLUENCIA DEL POLÍMERO SBS Y MONTMORILLONITA MODIFICADA EN MEZCLAS ASFÁLTICAS	
C-COMP-7	(260) COMPUESTOS EN PELÍCULA DELGADA DE POLIPIRROL-TITANIO.	
C-COMP-8	(324) MODIFICACIÓN QUÍMICA SUPERFICIAL DE POLI(ESTIRENO) (PS) PARA MEJORAR LA COMPATIBILIDAD CON MATERIALES CEMENTANTES.	
C-COMP-9	(285) EVALUACION REOLÓGICA DE RESINAS DE PP USADA EN PROCESOS DE SOPLADO	
C-COMP-10	(288) EVALUACIÓN EN EL PROCESO DE EXTRUSIÓN DE MEZCLAS Y CONTAMINANTES DE PET RECICLADO PARA LA FABRICACIÓN DE FIBRA POLIÉSTER.	
C-COMP-11	(296) EFECTO DE LA TEMPERATURA DE POSTPROCESADO EN LA EVOLUCIÓN DE LA ACUMULACIÓN DE POLIENOS EN FORMULACIONES PLASTIFICADAS CONTENIENDO PVC.	
C-COMP-12	(301) COMPARADOR ÓPTICO, UNA HERRAMIENTA EN LA MEDICIÓN DE MESO ESTRUCTURAS DE BIOHIDROGELES.	



XXIII CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD
POLIMÉRICA DE MÉXICO

Tijuana, B.C.

11-14 de Octubre del 2010

C-COMP-13	(310) EFECTO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO EN LA RUGOSIDAD DE LAS FIBRAS DE CARBÓN HECHAS CON PAN Y COMONÓMEROS DE ACRILATO DE METILO Y ACETATO DE VINILO.	
-----------	---	--

MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA PROCESOS DE SEPARACIÓN

ORGANIZADORES: Manuel Aguilar Vega, CICY
Shui Wai Lin Ho, IT de Tijuana

MARTES 12, CONTRIBUCIONES ORALES.

13:00-15:00	Comida	
15:00-16:00 PLEN-3	Benjamin Chu Stony Brook University, New York. BREAKTHROUGH NANOFIBER TECHNOLOGY FOR ENVIRONMENT AND HEALTH.	
16:00-16:15	CAFÉ	
16:15-16:45 INV-5	María Mónica Castillo Ortega, UNISON, Departamento de Investigación en Polímeros Y Materiales. (206) PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y USOS POTENCIALES DE MEMBRANAS DE ACETATO DE CELULOSA	
16:45-17:15 INV-6	Alberto Ruiz Treviño, Universidad Iberoamericana, Campus Santa Fe, México DF. (262) DISEÑO DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE GASES EN MEMBRANAS POLIMÉRICAS MEDIANTE MODIFICACIONES ESTRUCTURALES AL VOLUMEN LIBRE.	
15:15-17:30 O-MEM-1	(186) ANNEALING E HIDRÓLISIS DE MEMBRANAS DE DIACETATO Y TRIACETATO DE CELULOSAS MEZCLADAS Y SU EFECTO SOBRE EL PROCESO DE ÓSMOSIS INVERSA.	
17:30-17:45 O-MEM-2	(270) DESARROLLO DE MEMBRANAS HIBRIDAS EN BASE A POLIURETANO Y QUERATINA DE PLUMA DE AVE PARA LA REMOCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE Y ARSÉNICO EN AGUA.	
17:45-18:00 O-MEM-3	(214) MEMBRANAS PARA SEPARACIÓN CH ₄ /N ₂ . INFLUENCIA DE LA SEGREGACIÓN EN FASES EN LAS PROPIEDADES FINALES.	
18:00-18:30 INV-7	Shui Wai Lin Ho, Instituto Tecnológico de Tijuana (314) PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NEGATIVELY CHARGED POLYMERIC MEMBRANES AND ITS APPLICATIONS FOR WASTE WATER TREATMENT PROCESSES.	
18:30-19:00 INV-8	Manuel Aguilar Vega, CICY-Mérida (318) Propiedades de transporte de gases en copoliaramidas aromáticas con diferentes tipos de bloques.	
13:05	COMIDA	

MARTES 12, SESIÓN DE CARTELES, 19:00-21:00 HRS.

C-MEM-1	(321) EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE SEGMENTOS DE POLIÉTER EN MEMBRANAS IÓNICAS DE POLIAMIDAS SULFONADAS.	
C-MEM-2	(218) PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ENANTIOSELECTIVE MEMBRANES OF CELLULOSE ACETATE DERIVATIVES (CA'D).	
C-MEM-3	(320) TRANSPORTE DE GASES DE POLIAMIDAS AROMÁTICAS CON GRUPOS PENDIENTES HIDROXILOS.	

TÓPICOS GENERALES

ORGANIZADOR: Antonio Martínez Richa, U. de Guanajuato

MARTES 12, CONTRIBUCIONES ORALES.

17:25-17:45 O-GEN-1	(293) EVALUACIÓN DE UN HIDROGEL ENTRECruzADO DE QUITOSANO Y CELULOSA EN LA ADSORCIÓN DE UN COLORANTE AZUL DE USO TEXTIL.	
17:45-18:05 O-GEN-2	(252) A NEW RHEOLOGICAL METHOD TO OBTAIN GEL POINT	

MARTES 12, SESIÓN DE CARTELES 19:00-21:00 HRS.

C-GEN-1	(255) ESTIMATING RHEOLOGICAL PARAMETERS FROM A COMPRESSION TEST	
C-GEN-2	(307) CARACTERIZACIÓN DE UN SISTEMA EPOXI/DIAMINA POR DSC Y ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN	
C-GEN-3	(248) CHARACTERIZATION OF POLY(ϵ -CAPROLACTONE) BY GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY WITH MULTI-ANGLE LASER LIGHT SCATTERING, VISCOMETRIC AND REFRACTOMETER DETECTORS.	
C-GEN-4	(313) TÉCNICA Y ANÁLISIS DE XPS EN GUR 1020 UHMW-PE.	
C-GEN-5	(330) DISPERSIÓN DE LOS EXCÍMEROS DE FENILENVINILIDEN-BISQUINOLINAS EN POLIPROPILENO COMO INDICADOR DE ESFUERZOS TÉRMICOS.	
C-GEN-6	(334) PREPARATION OF AN ULTRAFast WATER DISTRIBUTED SENSOR EMPLOYING POLYVINYLAMINE COMPOUNDS.	
C-GEN-7	(199) REVISITANDO LAS RELAJACIONES TÉRMICAS DEL POLI(VINIL ALCOHOL).	
C-GEN-8	(322) CARACTERIZACIÓN DE ASFALTO EN FUNCIÓN DE SU COMPOSICIÓN Y COMPORTAMIENTO TERMO MECÁNICO.	
C-GEN-9	(221) EVALUACIÓN PRELIMINAR DE POLIACRILAMIDAS HIDRÓFOBAMENTE MODIFICADAS INTRODUCIDAS EN UNA FORMULACIÓN DE PINTURAS.	
C-GEN-10	(257) RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF A SODIUM POLYACRYLATE STABILIZED COSMETIC EMULSION.	
C-GEN-11	(335) SYNTHESIS OF n-BUTYL ACRYLATE-c-VINYLAMINE COPOLYMERS FROM n-BUTYL ACRYLATE-c-N-VINYLFORMAMIDE PREPARED BY EMULSION POLYMERIZATION. PART I: COLLOIDAL STABILITY STUDY.	
C-GEN-12	(236) EFECTO DE LA PRESENCIA DE SALES EN LA FORMACIÓN Y COAGULACIÓN DE PARTÍCULAS EN POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN	
C-GEN-13	(259) SÍNTESIS DE ORGANOGELADORES ALCOXIBENCENO.	
C-GEN-14	(196) ESTUDIO DEL TIEMPO DE REESTRUCTURACIÓN EN POLÍMEROS ASOCIATIVOS POR MEDIO DEL ANÁLISIS DEL PROCESO DE SEDIMENTACIÓN DE ESFERAS.	
C-GEN-15	(227) EVALUACIÓN DEL N,N´BIS(2 AMINOBENCIL) ETILENDIAMINA DE ZINC COMO CATALIZADOR EN LA GLICÓLISIS DEL PET.	
C-GEN-16	(319) DOUBLE YIELDING IN LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENE.	
C-GEN-17	(308) SIMULACIÓN DE MODELOS DE COPOLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN: UN ESTUDIO COMPARATIVO.	
C-GEN-18	(247) SIMULACIÓN COMPUTACIONAL DE LA GEOMETRÍA ESPACIAL DE LA POLI(CuPc-co-EO) Y SUS IMPLICACIONES AL VARIAR LA ISOMERÍA ESTRUCTURAL Y PESO MOLECULAR DE SUS CONSTITUYENTES.	
C-GEN-19	(253) ANÁLISIS MECÁNICO DE MATERIALES POLIMÉRICOS ENTRECruzADOS SOMETIDOS A CARGA POR FLEXIÓN UTILIZANDO LA TÉCNICA EXPERIMENTAL LLAMADA FOTOELASTICIDAD.	
C-GEN-20	(256) RHEOLOGICAL PROPERTIES OF ASPHALT- SBS POLYMER BLENDS.	
C-GEN-21	(269) OBTENCIÓN DE CARBURO DE SILICIO A PARTIR DE MATERIALES POLIMÉRICOS NATURALES.	



XXIII CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD
POLIMÉRICA DE MÉXICO

Tijuana, B.C.

11-14 de Octubre del 2010

C-GEN-22	(273) ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD PARA LA OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE COPOLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN POR ADICIÓN DE RADIALES LIBRES, SISTEMA: ACRILONITRILO-ACETATO DE VINILO, EN REACTOR CONTINUO TIPO TANQUE CON AGITACIÓN.	
----------	--	--



QUÍMICA DE RADIACIONES EN POLÍMEROS, POLÍMEROS CONDUCTORES Y SUS APLICACIONES

ORGANIZADORES: Guillermina Burillo Amezcua, ICN-UNAM
Rodolfo Cruz Silva, UAEM

MARTES 12, SESIÓN DE CARTELES, 19:00-21:00 HRS.

C-RAD-1	(187) SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS DE ESTIRENO Y VINIL NAFTALENO CON POLÍMEROS DE SILICONA RESISTENTES A LA RADIACIÓN GAMMA.	
C-RAD-2	(211) EFECTO DE IRRADIACIÓN GAMMA SOBRE POLIPIRROL SINTETIZADO POR PLASMA	
C-RAD-3	(243) SENSIBILIDAD ELÉCTRICA DE PELÍCULAS COMPUESTAS DE POLIANILINA Y POLI(N-BUTIL METACRILATO) AL COLESTEROL LIBRE.	
C-RAD-4	(291) MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS DE PLATINO-POLIPIRROL MEDIANTE EL USO DE PROMOTORES DE ADHESIÓN TIPO ORGANOSILANO.	
C-RAD-5	(302) ESTUDIO DEL EFECTO DE GRAFENO MODIFICADO QUÍMICAMENTE EN RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS BASE AGUA.	
C-RAD-6	(240) MODIFICACION SUPERFICIAL DE PIEDRA DE CANTERA POR MEDIO DE PLASMA ATMOSFÉRICO DE HEXAMETILDISILOXANO.	

MIÉRCOLES 13, CONTRIBUCIONES ORALES.

9:00-10:00 PLEN-4	Arthur F. Diaz San Jose State University, San Jose, California, USA ELECTROCHEMICAL GENERATION AND CHARACTERIZATION OF CONDUCTING POLYMERS.	
10:00-10:30 INV-9	Emilio Bucio Carrillo Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. (317) POLÍMEROS FLUORADOS Y SU RESISTENCIA A LA RADIACIÓN.	
10:30	CAFÉ	
10:45-11:15 INV-11	Juan Carlos Ruiz, Ecole Polytechnique of Montreal, Canadá. (232) PLASMA AND VACUUM-ULTRAVIOLET (VUV) PHOTO-POLYMERISATION OF OXYGEN RICH THIN FILMS.	
11:15-11:35 O-RAD-1	(188) COMPORTAMIENTO pH SENSIBLE DE UN NUEVO COPOLÍMERO DE INJERTO BINARIO DE (PP-g-DMAEMA)-g-Aac.	
11:35-11:55 O-RAD-2	(189) SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UNA RED INTERPENETRADA NIPAAm/NAS INJERTADA EN POLIPROPILENO MEDIANTE RADIACIÓN, PARA LA INMOVILIZACIÓN DE VESÍCULAS.	
11:55-12:15 O-RAD-3	(294) ENTRECruzamiento DE POLI (ACETATO DE VINILO) MEDIANTE LUZ ULTRAVIOLETA Y RADIACIÓN GAMMA.	
12:15-12:35 O-RAD-4	(242) SENSIBILIDAD PIEZO-RESISTIVA DE MATERIALES COMPUESTOS DE POLI(DIMETILSILOXANO) Y POLIANILINA SOMETIDOS A COMPRESIÓN.	
12:35-12:55 O-RAD-5	(325) ESTUDIO DEL ELECTRODEPÓSITO DEL POLIPIRROL EN PRESENCIA DE ADITIVOS NO ELECTROACTIVOS.	
13:00	COMIDA	
15:00-16:00 PLEN-5	Takashi Isoshima RIKEN(The Institute of Physical and Chemical Research), Japan. SURFACE MORPHOLOGY TRANSITION OF RADIATION-GRAFTED BINARY COPOLYMERS INDUCED BY EXTERNAL STIMULI.	
16:00	CAFÉ	
16:15-16:40 INV-13	Guillermina Burillo Amezcua, Instituto de Ciencias Nucleares UNAM. SÍNTESIS DE NUEVOS SISTEMAS POLIMÉRICOS PARA LA RETENCIÓN DE IONES PESADOS.	



SÍNTESIS PRECISA DE POLÍMEROS CON ARQUITECTURA O FUNCIÓN ESPECIAL

ORGANIZADORES: Enrique Saldivar Guerra, CIQA
Angel Licea Claverie, I.T. de Tijuana

MARTES 12, SESIÓN DE CARTELES, 19:00-21:00 HRS.

C-SIN-1	(205) CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN VÍA ATRP DE MONÓMEROS CON GRUPO AMIDA Y ÉSTER EN SU ESTRUCTURA POR DILATOMETRÍA.	
C-SIN-2	(244) HOMOPOLIMERIZACIÓN Y COPOLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA VÍA RAFT DE N-VINIL CAPROLACTAMA.	
C-SIN-3	(315) FUNCIONALIZACIÓN DE POLIPROPILEN GLICOL HIDROXI-TERMINADO CON GRUPOS NITRÓXIDO.	
C-SIN-4	(284) SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIFOSFACENOS MODIFICADOS PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS.	
C-SIN-5	(264) PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN BIOQUÍMICA DE UNA LIPASA INMOVILIZADA EN HIDROGELES DE POLI(ACRILAMIDA-CO-ISOPROPIL ACRILAMIDA)-POLIALCOHOL VINÍLICO.	
C-SIN-6	(266) ESTUDIO DE LA ESPECIFICIDAD DE LA LIPASA INMOVILIZADA EN HIDROGELES DE REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS DE POLIACRILAMIDA-POLIALCOHOL VINÍLICO.	
C-SIN-7	(290) ELECTROSÍNTESIS DE POLICARBOSILANOS EN CELDAS DIVIDIDAS.	
C-SIN-8	(311) SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDAD ÓPTICA NO LINEAL DE TERCER ORDEN DE UN POLIÉSTER AROMÁTICO QUE CONTIENE AL CROMÓFORO P-(N,N-DIETANOLAMINO)-P'-NITRODIFENILBUTADIINO.	
C-SIN-9	(312) SUSCEPTIBILIDAD ÓPTICA NO LINEAL DE TERCER ORDEN DE UN POLIETERÉSTER CON ALTA CONCENTRACIÓN DE GRUPOS FLUORESCÉINA.	

MIÉRCOLES 13, CONTRIBUCIONES ORALES.

9:00-10:00 PLEN-4	Arthur F. Diaz San Jose State University, San Jose, California, USA. ELECTROCHEMICAL GENERATION AND CHARACTERIZATION OF CONDUCTING POLYMERS.	
10:00-10:30 INV-10	Ramiro Guerrero Santos, CIQA, Saltillo. (305) AVANCES Y FUTURO DE LAS POLIMERIZACIONES RAFT	
10:30	CAFÉ	
10:45-11:15 INV-12	Angel Licea Claverie, Instituto Tecnológico de Tijuana. (281) ESTRATEGIAS Y LIMITACIONES EN LA PREPARACIÓN DE NANOGELES SENSIBLES A LA TEMPERATURA Y AL pH	
11:15-11:35 O-SIN-1	(231) POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO POR ATRP EN DISOLVENTES POLARES. DESARROLLO DEL CATALIZADOR $Cp^*RuCl[PPh_2(CH_2-NH-p-C_6H_4)-CO_2H]_2$ CONTENIENDO GRUPOS POLARES.	
11:35-11:55 O-SIN-2	(303) SÍNTESIS DE POLÍMEROS TELEQUÉLICOS CON DIVERSAS FUNCIONALIDADES VÍA RAFT Y SU APLICACIÓN EN LA PREPARACIÓN DE REDES POLIMÉRICAS.	
11:55-12:15 O-SIN-3	(216) ESTUDIO DE LA TRANSICIÓN DE FASE DE HIDROGELES DE PNIPAM MEDIANTE ESPECTROSCOPIA ÓPTICA Y DIELECTRICA.	
12:15-12:35 O-SIN-4	(299) ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE DICLOROSILANOS.	
13:00	COMIDA	

JUEVES 14, CONTRIBUCIONES ORALES.

10:00-10:30 INV-16	Enrique Saldivar Guerra, CIQA, Saltillo. (283) INTEGRACIÓN DIRECTA DE LAS ECUACIONES DE DISTRIBUCIÓN COMPLETA DE PESOS MOLECULARES EN POLIMERIZACIÓN RAFT. ALGORITMOS Y NUEVOS HALLAZGOS MECANÍSTICOS.	
10:30	CAFÉ	



XXIII CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO

Tijuana, B.C.

11-14 de Octubre del 2010

10:45-11:05 O-SIN-5	(286) EFECTO DE LA RELACIÓN DE MONÓMEROS, TAMAÑO DE PARTÍCULA Y TIEMPO DE ALIMENTACIÓN, EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y EN EL ACOMODO DE LAS CADENAS, DE LOS COPOLÍMEROS DE COMPOSICIÓN VARIABLE. SISTEMA: ACRILATO DE BUTILO/ESTIRENO.	
11:05-11:25	PREMIO TESIS EN POLÍMEROS 2009 NIVEL MAESTRÍA. Desarrollo de nuevos aditivos antiencogimiento a partir de la glicerina para la fotopolimerización catiónica de monómeros epóxidos.	
12:00-13:00	REUNIÓN DE LA SPM.	

POLÍMEROS PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS Y BIOMATERIALES

ORGANIZADORES: Roberto Olayo González, UAM-Iztapalapa
José Manuel Cornejo Bravo, UABC-Tijuana

MARTES 12, SESIÓN DE CARTELES, 19-21 HRS.

C-BIO-1	(190) POLIMERIZACIÓN RAFT DE HIDROGELES DE METACRILATO DE 2-HIDROXIETILO EN MEDIOS CONVENCIONALES Y EN DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO.	
C-BIO-2	(191) SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL HIDROGEL QUITOSANO-ETILENGLICOL DIGLICIDIL ÉTER-POLIVINIL ALCOHOL.	
C-BIO-3	(192) SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL HIDROGEL QUITOSANO-EPICLORHIDRINA-POLIVINIL ALCOHOL.	
C-BIO-4	(207) ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DEL PROCESO EN EL PRETRATAMIENTO DEL BAGAZO DE CAÑA CON ÁCIDO FOSFÓRICO.	
C-BIO-5	(197) EQUIPO DE ELECTROHILADO PARA LA PRODUCCIÓN DE ANDAMIOS DE NANOFIBRAS PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS.	
C-BIO-6	(323) PREPARATION OF POLY (LACTIC ACID)/COLLAGEN ELECTROSPUN FIBERS FOR TISSUE ENGINEERING APPLICATIONS.	
C-BIO-7	(228) CULTIVO DE CÉLULAS MUSCULARES SOBRE SUSTRATOS DE POLICAPROLACTONA SINTETIZADA POR PLASMA.	
C-BIO-8	(202) POLIMERIZACIÓN ENZIMÁTICA POR APERTURA DE ANILLO DE LA ϵ -CAPROLACTONA EN PRESENCIA DE AMINAS ALIFÁTICAS COMO INICIADOR.	
C-BIO-9	(203) POLIMERIZACIÓN ENZIMÁTICA DE LA δ -VALEROLACTONA (δ -VL) EN PRESENCIA DE AMINAS.	
C-BIO-10	(204) MODIFICACIÓN ENZIMÁTICA DE QUITOSANO. PROPIEDADES ANTIOXIDANTES Y ANTIMICROBIANAS.	
C-BIO-11	(217) POLIMERIZACIÓN ENZIMÁTICA POR APERTURA DE ANILLO DE LA δ -DECANOLACTONA Y DE LA β -BUTIROLACTONA.	
C-BIO-12	(245) LIBERACIÓN DE PARACETAMOL EMPLEANDO HIDROGELES DE HPC/PAAM Y HEC/PAAM	
C-BIO-13	(332) HEMOCOMPATIBILITY AND NORFLOXACIN RELEASE OF POLYPROPYLENE FILMS GRAFTED WITH N,N'-DIMETHYLACRYLAMIDE AND N-ISOPROPYLACRYLAMIDE.	
C-BIO-14	(210) RECUBRIMIENTOS POR PLASMA DE POLIPIRROL SOBRE SUSTRATOS METÁLICOS.	
C-BIO-15	(212) HIDROFILICIDAD DE POLIALIAMINA Y POLIALIAMINA DOPADA CON YODO SINTETIZADA POR PLASMA.	
C-BIO-16	(213) SÍNTESIS POR PLASMA DE BIOPOLÍMEROS POROSOS DE DIMENSIONES NANOMÉTRICAS.	
C-BIO-17	(261) EFECTO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE PIRROL SOBRE LA ACTIVIDAD ELÉCTRICA DE CÉLULAS MODELO DE ACTIVIDAD NEURONAL.	

MIÉRCOLES 13, CONTRIBUCIONES ORALES.

16:00	CAFÉ	
16:15-16:45 INV-14	Dr. José Manuel Cornejo, UABC. POLIELECTROLITOS HIDROFÓBICOS Y SU APLICACIÓN FARMACÉUTICA.	
16:45-17:05 O-BIO-1	(287) LIBERACIÓN DE AMPICILINA SÓDICA DESDE HIDROGELES SENSIBLES A LA TEMPERATURA Y AL PH.	
17:05-17:25 O-BIO-2	(295) SÍNTESIS DE NANOHIDROGELES INTELIGENTES MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN INICIADA POR RADIACIÓN GAMMA.	
17:25-17:45 O-BIO-3	(194) SÍNTESIS DE NANOGELES SENSIBLES A LA TEMPERATURA Y AL PH VIA POLIMERIZACIÓN POR EMULSIÓN SIN DETERGENTE.	
20:00-24:00	CENA DE GALA Y PREMIACIÓN MEJOR TESIS.	

JUEVES 14, CONTRIBUCIONES ORALES.

10:00-10:30 INV-15	Dr. Roberto Olayo, UAM-I MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE ANDAMIOS POLIMÉRICOS PARA INGENIERÍA DE TEJIDOS.	
10:30	CAFÉ	
10:45-11:05 O-BIO-4	(251) SÍNTESIS E HIBRIDACIÓN DEL ÁCIDO L-LÁCTICO CON SÍLICAS MESOPOROSAS PARA APLICACIONES BIOCOMPATIBLES.	
11:05-11:25 O-BIO-5	(327) POLI(ESTER-URETANO-AMIDA)S DERIVADOS DE POLI(ϵ -CAPROLACTONA) Y EXTENDEDORES DE CADENA ALIFÁTICOS DIAMIDA-DIOL. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.	
11:25-11:45 O-BIO-6	(193) PREPARACIÓN DE UN BIOMATERIAL DE MATRIZ PERICARDIAL DESCELULARIZADO: IMPACTO DE LA ELIMINACIÓN DE CÉLULAS SOBRE LAS PROPIEDADES BIOQUÍMICAS, ESTRUCTURALES Y BIOMECÁNICAS.	
12:00-13:00	REUNIÓN DE LA SPM.	

PLENARIAS

"280" FABRICATION AND CHARACTERISATION OF "POLYMER"-LIKE ORGANIC THIN FILMS FOR APPLICATIONS IN BIOMEDICAL ENGINEERING.

Michael R. Wertheimer, micel.wertheimer@polymtl.ca, Department of Engineering Physics, École Polytechnique, Montréal, Canada; Juan Carlos Ruiz, juan-carlos.ruiz@polymtl.ca, Department of Engineering Physics, École Polytechnique, Montréal; A. St-Georges-Robillard, Department of Engineering Physics, École Polytechnique, Montréal; F. Mwale, Division of Orthopaedic Surgery, McGill University, Montreal; S. Lerouge, Department of Mechanical Engineering, École de Technologie Supérieure (ÉTS), Montréal.

In several recent communications from these laboratories, we have described observations that thin "polymer"-like organic layers which are rich in primary amine (C-NH₂) groups are very efficient surfaces for the adhesion of mammalian cells, even for controlling the differentiation of stem cells. We prepare such deposits by plasma polymerisation at low pressure (thin films designated "L-PPE:N", for "Low-pressure Plasma Polymerised Ethylene containing Nitrogen")(1), at atmospheric ("High") pressure ("H-PPE:N")(2), or by vacuum-ultraviolet photo-polymerisation ("UV-PE:N")(3).

In the present communication we shall, first, briefly describe those fabrication techniques; next, and more important, we discuss the comparative results of physico-chemical characterisations of those various organic deposits, which deliberately contain varying concentrations of N, [N], and amine groups, [NH₂]. These investigations include solubility measurements in aqueous cell-culture media, and studies of structural properties by XPS (with and without chemical derivatisation with TFBA), FTIR, SEM, AFM, among others.

Finally, we present certain selected cell-biological results that pertain primarily to applications in orthopaedic and vascular medicine, and we discuss the influence of surface properties on the observed behaviours of various relevant cell lines.

(1)F.-E. Truica-Marasescu, M.R. Wertheimer, *Plasma Process. Polym.* 5, 44-57 (2008).

(2)P.-L. Girard-Lauriault et al., *Plasma Process. Polym.* 5, 631-644 (2008)

(3)F. Truica-Marasescu, M.R. Wertheimer, *Macromol. Chem. Phys.* 209, 1043-1049; Erratum: 209, 2061 (2008).

PLEN-02

"195" IMPROVEMENT OF TRIBOLOGICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMERS BY NANOHYBRIDS FORMATION.

Witold Brostow, brostow@unt.edu, University of North Texas, United States; Tea Datashvili, tea_datashvili@yahoo.com, University of North Texas; Haley E. Hagg Lobland, haleylobland@gmail.com, University of North Texas; Oscar Olea-Mejia, oleaoscar@yahoo.com.mx, University of North Texas and Universidad Autónoma del Estado de México.

Properties of polymeric materials can be improved by formation of micro- or nano-composites or hybrids. The improvement of properties of a given polymer can be accomplished by addition of another polymer (blending) or else by introduction of a dispersed phase [1, 2]. In the latter case, the first question that has to be answered is: have we achieved a uniform distribution of the minority phase? For this reason we have developed a combined method of cutting a parallelepiped in the hybrid by a focused ion beam (FIB) followed by scanning electron microscopy (SEM) investigation [3]. The method was originally applied to Al micropowder in polyethylene [3]. The second question is: what kind of properties do we wish to improve? We focus in particular on tribological properties since wear is an economically very important problem in general [4] and for polymers in particular [5].

The final and obvious question is: does addition of micro- or nanofillers really improve the properties? For polycarbonate containing ZnO particles we find less viscoelastic recovery in scratch resistance determination, more brittleness and also lowering of the glass transition temperature as compared to neat polycarbonate [6]. Results of tribological, thermophysical and mechanical property determination for several micro- and nanohybrids will be presented. Improvement of wear behavior is seen in a number of cases.

References:

1. G.H. Michler & F.J. Baltá-Calleja, editors, Mechanical properties of polymers based on nanostructure and morphology, Taylor & Francis, Boca Raton, FL 2005.
2. R. Lach, G.-M. Kim, G.H. Michler, W. Grellman & K. Albrecht, *Macromol. Mater. & Eng.* 2006, 291, 263.
3. W. Brostow, B.P. Gorman & O. Olea-Mejia, *Mater. Letters* 2007, 61, 1333.
4. E. Rabinowicz, *Friction and wear of materials*, 2nd edn., Wiley, New York 1995.
5. W. Brostow, J.-L. Deborde, M. Jaklewicz & P. Olszynski, *J. Mater. Ed.* 2003, 25, 119.
6. M.-D. Bermudez, W. Brostow, F.J. Carrion-Vilches and J. Sanes, in preparation for *J. Nanosci. & Nanotech.*

NANOFIBER TECHNOLOGY FOR ENVIRONMENT AND HEALTH

Benjamin Chu^{1,3} and Benjamin S. Hsiao^{1,3}

*Departments of Chemistry¹, Materials Science & Engineering², and Biomedical Engineering³
Stony Brook University, Stony Brook, New York 11794-3400, USA
e-mail address: bchu@notes.cc.sunysb.edu, bhsiao@notes.cc.sunysb.edu*

Chu is Distinguished Professor at SBU; Hsiao is Professor and Chair of Chemistry Department at SBU

1. Introducción

The fabrication of nanofibers can be accomplished from a variety of methods, including electro-spinning as well as a combination of chemical and mechanical processes. Nanofibers have unique properties, such as interconnected pores, a very large surface-to-volume ratio, and surface modifications which make such scaffolds to have many biomedical and industrial applications, including membrane components for water purification (as an example related to the improvement of the environment) and vehicles for specific gene delivery (as an example related to health).

Usable water is a resource that shall soon require considerable attention. In order to tackle the water treatment problem, large scale production capability has to be taken into account. In the present context, advances in electro-spinning and related nanofiber technologies become important [1].

We can take advantage of unique breakthroughs in chemical modifications and physical scale-up transformations to drastically improve filtration membrane development [2] and in nanofiber fabrications by means of electro-spinning to yield more complex structures with predesigned properties in order to provide an alternative means for specific gene delivery. The potential use of nanofibrous scaffolds for environment (water purification) and health (gene delivery) applications are presented.

2. Sección Experimental

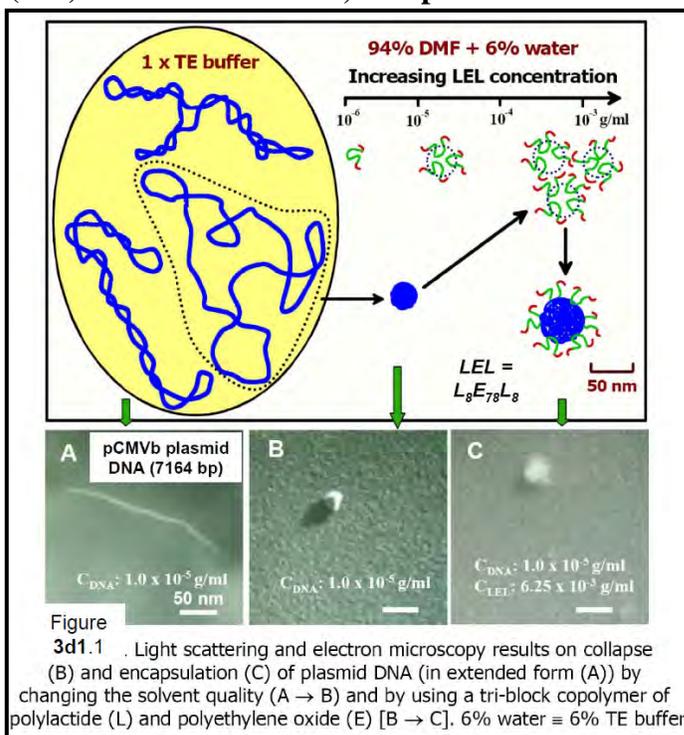
Electrospinning has now become a reasonably common experimental technique. With a single spinneret setup, the process can be carried out by high school students with a minimal amount of practice, so long as one takes the precaution of limiting the current in the high voltage power supply. A brief description of the technology is readily available in the literature [1].

Other experimental techniques to prepare nanofibrous scaffolds have also been described elsewhere [2-6].

3. Resultados y Discusión

We devide the results and discussions in two sections, starting with discussions to establish a new pathway for non-viral gene delivery that takes advantage of micro-/nano-fibrous scaffolds for the storage and selective delivery of genes. During gene delivery to target cells, the DNA has to be protected in order to pass through a set of barriers before reaching the nucleus. We will describe the progress we have made in (3d1) DNA condensation, encapsulation and incorporation with nanofibers and (3d2) the use of nanofibrous scaffolds for energy-saving water purification.

(3d1) DNA condensation, encapsulation and incorporation with nanofibers



Treatment of a plasmid DNA with a poor solvent mixture such as DMF/water results in condensation of the DNA into a dense globule is shown in Figure 3d1.1. Introduction of an appropriate surfactant, such as a block copolymer of polyethylene oxide (PEO) and polylactide (PLA) [a tri-block copolymer $L_8E_{78}L_8$ was used with subscript denoting the number of monomer segments], leads to encapsulation of the globular DNA to afford complexes with a protective PLA shell that can be further manipulated with less fear of DNA decomposition.

The encapsulated DNA nanoparticles can be embedded into a biodegradable nanofibrous scaffold by electro-spinning the DNA/copolymer particles with a matrix polymer (PLGA) that is compatible with the shell of the encapsulated DNA. The dry DNA-containing scaffold can be preserved before use, as shown in Figure 3d1.2.

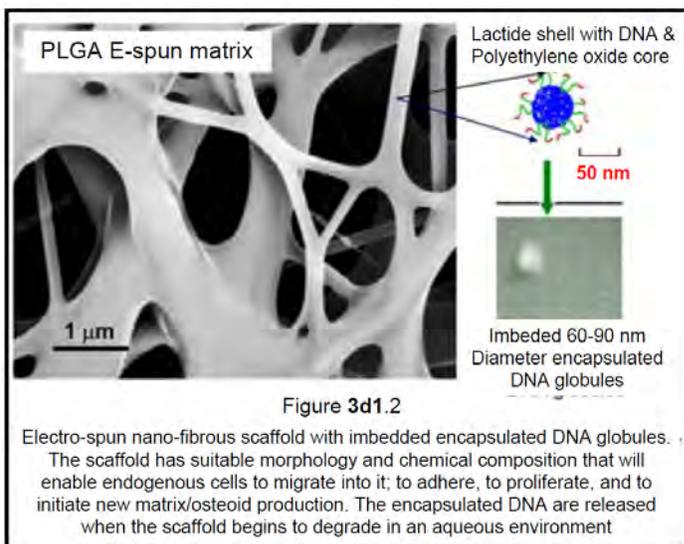
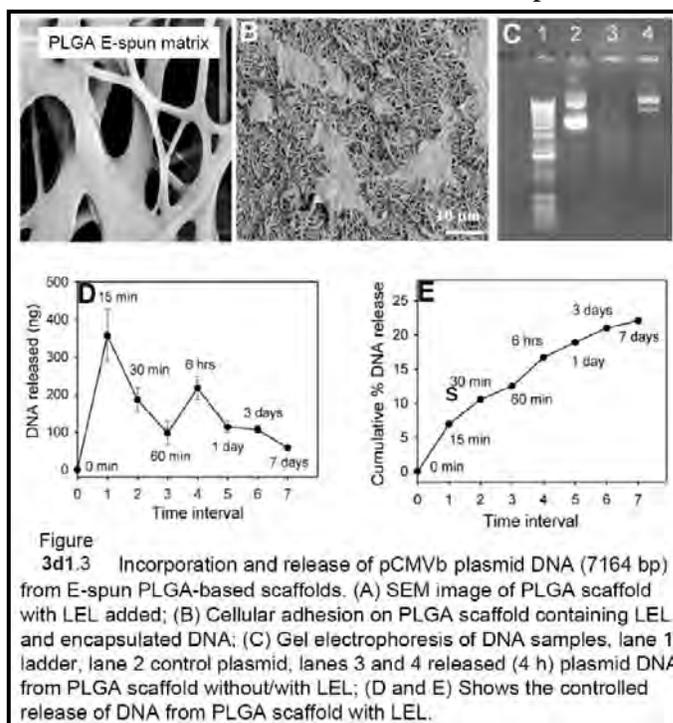


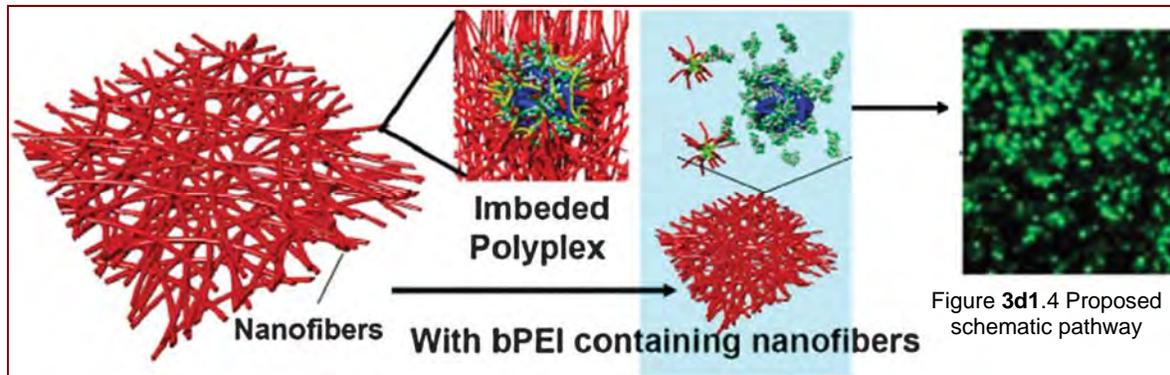
Figure 3d1.1 shows a summary of laser light scattering and electron microscopy results, in which we were able to successfully collapse the extended DNA chain from TE buffer to a compact globule with a volume decrease of

the order of 1000 fold, and then to encapsulate the collapsed DNA globule by using a tri-



block copolymer of $L_8E_{78}L_8$, forming a core-shell structure with the external shell being a polylactide. The encapsulated DNA particles were then mixed with a solution containing a random copolymer of polylactide and polyglycolide (PLGA) and electro-spun into a nanofibrous scaffold, as shown in Figure 3d1.2. Figure 3d1.3 shows how the DNA-containing scaffold could be used to preserve the DNA fragments and then to deliver the DNA fragments to cells that had been attracted and adhered to the scaffold. This scheme was successful except for the fact that the released DNA fragments were no longer protected and could yield an estimated amount of less than a few

percent for the transfected cells. To achieve the goal, a new pathway is proposed. Figure 3d1.4 shows a proposed schematic pathway [6].



(3d2) The use of nanofibrous scaffolds for water purification

In water purification, we take advantage of two break throughs, using a combination of electro-spun nanofibers from a few hundred nm to less than 100 nm in diameter and ultrafine cellulose nanofibers and ‘nanocrystals’, with diameters down to about 5 nm [2].

Figure 3d2.1 shows the new format in filtration in which the two break throughs are briefly summarized. Figure 3d2.2 shows the advantage of using the electro-spun nanofiber format. Figure 3d2.3 shows the ultra-filtration (UF) results for an oil/water emulsion experiment using a cross-linked polyvinyl alcohol (PVA) top barrier layer, a polyacrylonitrile (PAN) electro-spun mid-layer support and a melt-spun PET substrate.

Figure 3d2.4 shows cross-flow ultra-filtration measurements of cellulose/PAN membrane for oil/water emulsion.

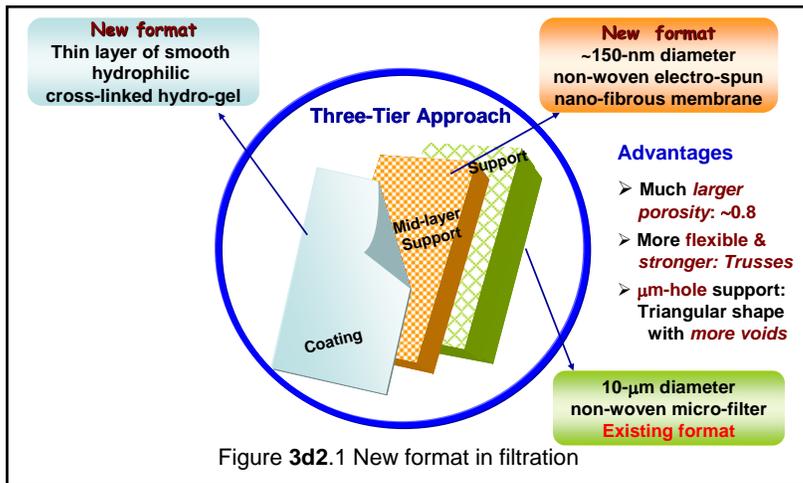


Figure 3d2.1 New format in filtration

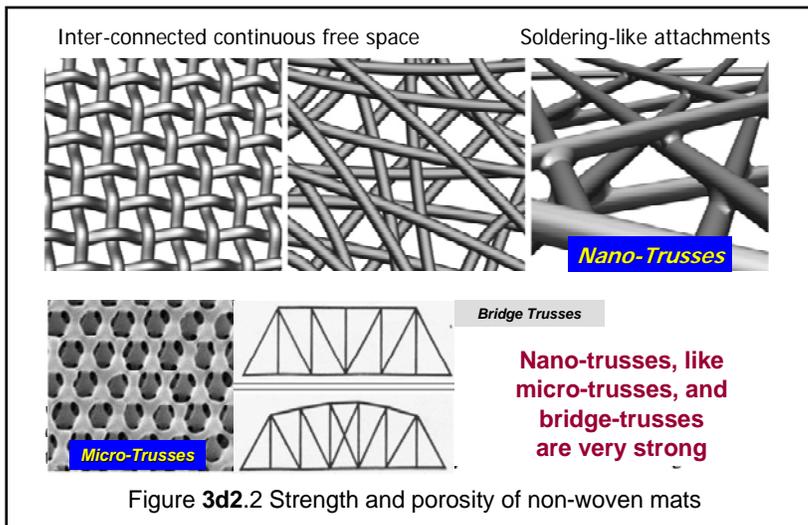


Figure 3d2.2 Strength and porosity of non-woven mats

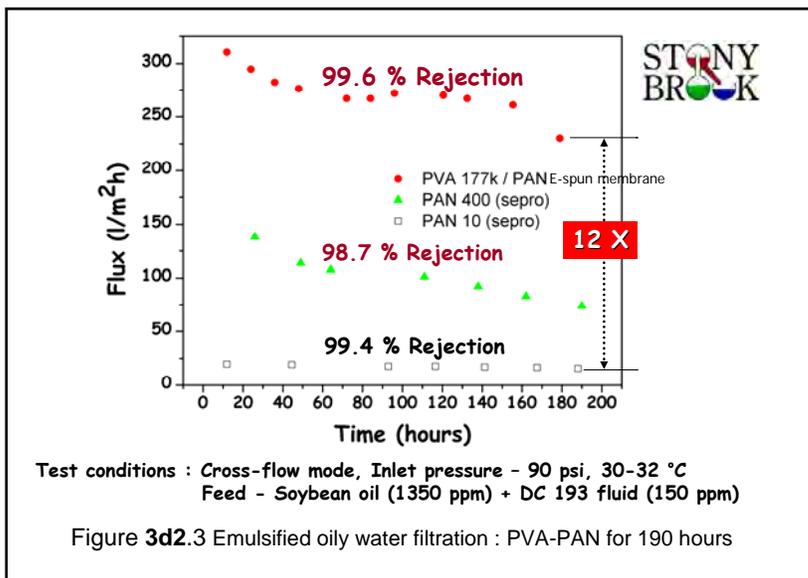
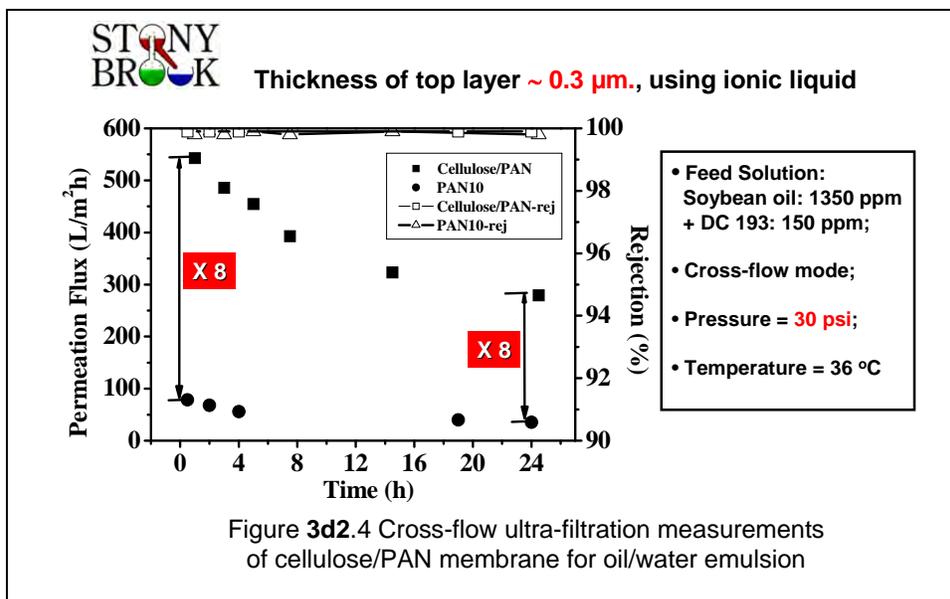


Figure 3d2.3 Emulsified oily water filtration : PVA-PAN for 190 hours



Acknowledgement

Support of this work by the National Science Foundation (EAGER grant), the Office of Naval Research and the National Institutes of Health is gratefully acknowledged.

Referencias

1. Christian Burger, Benjamin S. Hsiao and Benjamin Chu, "Nanofibrous Materials and Their Applications", *Annual Review of Materials Research*, 36, 333–68 (2006)
2. Benjamin Chu and Benjamin S. Hsiao, "The Role of Polymers in Breakthrough Technologies for Water Purification," *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., Viewpoint*, **47**, 2431-2435 (2009)
3. D. Liang, Y. K. Luu, K. Kim, B. S. Hsiao, M. Hadjiargyrou, B. Chu, *In vitro* non-viral gene delivery with nanofibrous scaffolds. *Nucleic Acids Research* **2005**, 33, (19), e170/1-e170/8
4. B. Chu, D. Liang, M. Hadjiargyrou, B. S. Hsiao, A new pathway for developing *in vitro* nanostructured non-viral gene carriers. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2006**, 18, (36), S2513-S2525.
5. D. Liang, B. S. Hsiao, B. Chu, Functional electrospun nanofibrous scaffolds for biomedical applications. *Advance Drug Delivery Review*, **2007**, 59, 1392-1412
6. F. Wan, Z. Tang, W. He, B. Chu*, Chemistry/physics pathway with nanofibrous scaffold for gene delivery (as an invited perspective). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, DOI: 10.1039/C002515A

"278" ELECTROCHEMICAL GENERATION AND CHARACTERIZATION OF CONDUCTING POLYMERS.

Arthur F. Diaz, arthur.diaz@sjsu.edu, Department of Chemical and Materials Engineering, San Jose State University, United States.

In the early eighties, the area of conducting polymers rapidly gained the interest of scientists from laboratories all over the world. This topic attracted the interested of both chemists and physicists and from both academia and industry. Although several laboratories had already been working in this area, the spike in the interest occurred soon after the report from Diaz, et al., IBM Almaden Research Laboratory which appeared in the summer of 1979, describing the synthesis of polypyrrole from the electro-oxidation of pyrrole. The report revealed that a new conducting polymer, polypyrrole, could be generated electrochemically and that the polypyrrole films were electroactive and could be 'switched' from the non-conducting to the conducting state. This report had two important points: One, the electrochemical approach made it possible to produce these materials in a more facile and reproducible manner, and secondly, the electrochemical and electrical properties of the materials could be characterized. In the months that followed, Diaz, et al., published six more brief reports showing that the generality of the method to generate other conducting polymers, such as those of aniline and thiophene.

This talk reviews our experience with the electrochemical study of conducting polymers in the time period between 1978 and 1985. The talk describes some of the fundamental electrochemical properties of conducting polymers. It describes the extension of the electrochemical characteristics to other aromatic heterocyclic compounds to produce the other conducting polymers known today, such as, polyaniline, polythiophene, etc., and their derivatives.

INVITADOS

"329" NANO-BIO-ÓPTICAS. RETOS Y OPORTUNIDADES.

Víctor Manuel Castaño Meneses, castano@fata.unam.mx, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada – Universidad Nacional Autónoma de México. Boulevard Juriquilla No. 3001, Juriquilla, Qro. C.P. 76230, México.

Se presentará un breve resumen histórico de la evolución de la relación biología-óptica y del desarrollo de la tecnología asociada, no sólo para caracterización, sino para el desarrollo de técnicas de diagnóstico. Enseguida, se revisará el desarrollo de la nanotecnología, desde la perspectiva de las ciencias de la vida y se discutirán los más recientes desarrollos, incluyendo pinzas ópticas, microscopía confocal y nanocirugía. Finalmente, se presentarán las más recientes tecnologías de MEMS (MicroElectro Mechanical Systems) y NEMS (NanoElectro Mechanical Systems).

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELICULAS BIODEGRADABLES DE ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO Y POLICAPROLACTONA

R. González Núñez¹, D.E. Ramirez-Arreola, J.R. Robledo-Ortiz

¹*Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara Blvd. Gral. Marcelino García Barragán # 1451, Guadalajara, Jalisco, C.P. 44430, MEXICO, rubenglz@cencar.udg.mx, rubenglz@cencar.udg.mx*

En este trabajo se prepararon películas sopladas basadas en mezclas de polímeros biodegradables con el sistema policaprolactona/almidón termoplástico (PCL/TPS) a diferentes porcentajes. Dichas mezclas se prepararon mediante extrusión para posteriormente ser procesadas mediante soplado de películas. Las películas fueron cortadas en forma de probetas y expuestas al medio ambiente para analizar la influencia que tiene la humedad sobre las muestras en función del tiempo y como afecta este parámetro en sus propiedades mecánicas. Mediante pruebas de tracción se observó que la adición de PCL provoca un incremento en el módulo de elasticidad. Con el paso de los días, y debido a la acción de la humedad, las probetas se plastifican, y por ello se vuelven más flexibles y elásticas disminuyendo de manera importante los valores obtenidos para el módulo de Young.

"249" NANOESTRUCTURACIÓN DE SISTEMAS POLIMÉRICOS CON ADITIVOS

Francisco Medellín Rodríguez, francmr@uaslp.mx, Universidad Autonoma de San Luis Potosi, Mexico.

Recientemente los materiales plásticos han sufrido una evolución histórica, la producción de sistemas poliméricos de última generación con nanoaditivos. Los objetivos principales al integrar nanoaditivos son el mejorar las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los polímeros base, utilizando bajas concentraciones de los mismos. Los aditivos nanometricos se caracterizan por saturar a los sistemas plásticos con bajas concentraciones, aunque para ello se requiere una distribución homogénea y optima de estos, de forma que se pueda utilizar al máximo sus propiedades. Los nanoaditivos se pueden clasificar en términos de la manifestación de sus propiedades en una, dos y tres dimensiones, aunque existen también sistemas fractales. En esta presentación se describirá la forma de obtención, introducción y propiedades de los aditivos nanometricos hasta ahora estudiados por nuestro grupo, destacando los nanotubos, nanoplacas, nanoesferas y fractales. En cada caso se tratarán sistemas plásticos distintos que van desde los polímeros de alto consumo hasta los de ingeniería. Se abordarán aspectos de mezclado simple y de hibridación, tanto de sistemas sencillos como complejos. Los polímeros estudiados incluyen polipropileno, etil vinyl acetato, nylon 6, poliéster y poli acido láctico. Aditivos comunes son los nanotubos de carbón, nanoarcillas, nanoesferas de oxido de titanio y silicas mesoporosas. En cada caso se describirá el sistema y sus propiedades morfológicas y mecánicas principales, las cuales fueron caracterizadas por una amplia variedad de técnicas experimentales.

"268" NANOCOMPOSITOS POLIMÉRICOS EN BASE A ALÓTROPOS DEL CARBONO NANOMÉTRICOS: SÍNTESIS, FUNCIONALIZACIÓN Y PROPIEDADES.

Carlos Velasco-Santos, cylaura@yahoo.com, Departamento De Metal-Mecanica, Instituto Tecnológico De Queretaro, Mexico.

Las investigaciones enfocadas a nanocompositos poliméricos desarrollados a partir de diferentes alótropos del carbono son un campo de gran relevancia y constante crecimiento en los últimos años dentro de la ciencia de materiales y la nanotecnología. Las propiedades que pueden ser logradas en polímeros reforzados con nanotubos de carbono, grafeno y nanodiamante han mostrado al mundo que es posible desarrollar materiales nunca antes vistos mediante la incorporación de estos nanorefuerzos. Esta ponencia muestra diversas investigaciones de nanocompositos poliméricos desarrollados empleando diferentes alótropos de carbono tales como nanotubos de carbono modificados física y químicamente, grafeno oxidado e injertado y nanodiamante modificado mediante métodos físico-químicos. Se presenta evidencia de los alcances logrados cuando estas funcionalizaciones físicas y químicas son logradas en la superficie de estos nanomateriales permitiendo mejorar la interfase y desarrollar nanocompositos poliméricos con propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas sobresalientes tanto en polímeros naturales como sintéticos. La importancia de los alótropos nanométricos y la funcionalización física y química en la última década y en el desarrollo de polímeros de nueva generación es también discutida.

PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y USOS POTENCIALES DE MEMBRANAS DE ACETATO DE CELULOSA

M. M. Castillo-Ortega¹, I. Santos-Sauceda¹, F. Rodríguez¹, A. L. Nájera-Luna¹, D. E. Rodríguez¹, P. J. Herrera-Franco²

¹Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales s/n, C.P. 83000, Hermosillo, Sonora México monicac@guaymas.uson.mx; ²Centro 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 prepararon membranas: a) porosas, por el método de inversión de fases y b) 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 o polipirrol 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, amoxicilina y teofilina.

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 polipirrol (PPy) 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 polianilina y el polipirrol han sido intensamente estudiados en los últimos años, debido a que presentan 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 compositos 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 esterres 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 amoxicilina y teofilina.

Sección Experimental

Preparación de membranas porosas de acetato de celulosa

A) 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, poli(ácido acrílico) y trifenil fosfato con una composición de AC:PAA:plastificante 100:50:25 partes por peso, fue colocada sobre una base de vidrio rectangular de aproximadamente 15 x 25 cm utilizando un aplicador (Elcometer, 3600), dejando solo una capa fina cubriendo la base de vidrio. 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. Las membranas así obtenidas fueron recubiertas con polianilina o polipirrol.

Para el recubrimiento con PANI se preparó una solución de anilina 0.5M. La anilina fue disuelta en una solución acuosa de HCl 0.02M. 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 0.5 M. El cuál se empleó como agente oxidante para la polimerización de la anilina. Finalmente se secaron a temperatura ambiente durante 24 h. Para recubrir las membranas con polipirrol se usó la misma metodología que para recubrir con polianilina y utilizando como agente oxidante el cloruro férrico.

Una vez recubiertas las membranas fueron caracterizadas mediante medición de conductividad eléctrica y microscopía electrónica de barrido. 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 las membranas sin y con recubrimiento de polianilina o polipirrol 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 882 “Test method for tensile properties of thin plastic sheeting”.

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 una determinada cantidad de oro metálico en polvo para obtener una concentración de Au de 10 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 30 g L⁻¹.

B) 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 amoxicilina 1M en una solución buffer. La concentración de amoxicilina liberada se determinó por espectroscopía UV-Vis a 274 nm. Para evaluar la liberación de teofilina, 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-PAA-TFF presentan porosidad antes y después del recubrimiento con PANI. Esta porosidad es atribuida al uso del PAA. Con el objetivo de comparar la porosidad de estas membranas, se calculó la porosidad utilizando un software comercial de análisis de imágenes (Image Tool). Obteniéndose una porosidad del 57% para las membranas sin recubrir y 44% para las membranas recubiertas con el

polímero electroconductor (PEC). Esta disminución de porosidad es atribuida a la presencia del PEC en las paredes del poro. Las membranas sin recubrir presentaron mayor porosidad y mayor tamaño promedio de poro que las membranas reportadas [8].

Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de las membranas fue de 10^{-2} a 10^{-10} S cm^{-1} . Los datos de conductividad obtenidos en las membranas se muestran en la Tabla 1. La conductividad eléctrica mejorada de las membranas recubiertas con polianilina o polipirrol puede estar correlacionada con la formación de poros y el DPP que proveen una vía para la formación de caminos de conducción que atraviesen la membrana (percolación).

Tabla 1 Valores de conductividad eléctrica para cada lote de membranas plastificadas, recubiertas con polianilina o polipirrol.

Lote	Conductividad eléctrica (S cm^{-1})
AC-PAA-TFFm	8.8×10^{-10}
AC-PAA-TFFm-PANI	1.56×10^{-3}
AC-PAA-TFFm-PPy	1.02×10^{-2}

Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las membranas fueron estudiadas mediante mediciones de esfuerzo a la ruptura (Tabla 2).

Tabla 2 Propiedades mecánicas de membranas

Membrana	Esfuerzo a la ruptura (MPa)	Elongación a la ruptura (mm/mm)	Modulo de Young (MP)
AC-TFF-PAA	1.156 ± 0.03	0.030 ± 0.003	59.013 ± 5.18
AC-TFF-PAA*	1.608 ± 0.52	0.027 ± 0.002	61.201 ± 1.42

* Referencia [8]

Adsorción de oro

Las membranas de acetato de celulosa contienen poli(ácido acrílico), el cuál funciona como una plantilla para sujetar a las cadenas del polímero conductor, 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.

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	
	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 amoxicilina y 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

Las membranas AC-PAA-TFF-PANI y AC-PAA-TFF-PPy mostraron ser efectivos adsorbentes para la recuperación del complejo AuI_2^- . La adsorción del complejo AuI_2^- sobre las membranas AC-PAA-TFF-PEC fue atribuido al intercambio de los iones Cl^- por el complejo AuI_2^- . 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 amoxicilina y teofilina.

Agradecimientos

Agradecemos el financiamiento por parte del proyecto CONACYT CB-2008-105003.

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. F. Rodriguez; M.M. Castillo-Ortega; et al *Journal of Applied Polymer Science* 2009, 111, 1216

"262" DISEÑO DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE GASES EN MEMBRANAS POLIMÉRICAS MEDIANTE MODIFICACIONES ESTRUCTURALES AL VOLUMEN LIBRE.

Alberto Ruiz-Treviño, alberto.ruiz@uia.mx, Universidad Iberoamericana. Plantel Ciudad de México, Mexico; Claudia Camacho-Zuñiga, claudia.camacho@correo.uia.mx, Universidad Iberoamericana. Plantel Ciudad de México.

Para diseñar exitosamente materiales para su aplicación en separación de gases, o para cualquier otra aplicación específica, un procedimiento eficaz es modificar sistemáticamente una estructura química macromolecular y analizar las relaciones estructura-propiedad. La meta es comprender cómo la estructura química del polímero determina características intrínsecas del material –como el volumen libre– y cómo afectan sus propiedades finales.

El volumen libre es aquel espacio presente en un material además del que no está ocupado por las macromoléculas. Es una característica importante para cualquier polímero, ya que constituye el espacio disponible para el movimiento y reacomodo de los segmentos moleculares. De hecho, está fuertemente relacionado a la rigidez, la resistencia y a otras propiedades físicas importantes.

El trabajo presentado analiza la cuantificación del volumen libre mediante la fracción del volumen libre (por determinación de densidad y estimación del volumen ocupado) y el tamaño de cavidad de volumen libre (determinado por Espectroscopia de Vida Media Aniquilación de Positrones, PALS) y su relación con las propiedades de transporte de gases (p.e. difusividad, permeabilidad y selectividad) cuando se han realizado modificaciones en los materiales como: a) la formación de mezclas con aditivos, b) la síntesis de copolímeros de polisulfonas y c) la síntesis de poli(aril éter cetonas) que incluyen grupos cardo en su unidad repetitiva.

La complejidad de las relaciones estructura-propiedades de transporte de gases en membranas poliméricas densas es grande; sin embargo, el trabajo realizado permite un mayor entendimiento y corrobora la relevancia del volumen libre como un factor determinante en este fenómeno.

"314" PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NEGATIVELY CHARGED POLYMERIC MEMBRANES AND ITS APPLICATIONS FOR WASTE WATER TREATMENT PROCESSES.

Rosa María Félix Navarro, rmfelix2003@yahoo.com.mx, Centro de Graduados e Investigación en Química, Instituto Tecnológico de Tijuana, Mexico; Shui Wai Lin, sl388@aol.com, Centro de Graduados e Investigación en Química, Instituto Tecnológico de Tijuana; Sergio Pérez Sicaños, Centro de Graduados e Investigación en Química, Instituto Tecnológico de Tijuana; José Heriberto Espinoza Gómez, hespinoza@uabc.edu.mx, Universidad Autónoma de Baja California, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería.

Because of industrialization of developing countries in recent decades, production of industrial waste has created new challenges and opportunities for mankind. The applications of polymeric membranes for waste water treatment and reclamation processes are especially important for the continuation of industrialization of the developing countries and also for the well being of our daily life. All pressure-driven membrane separation processes suffer a serious problem; membrane fouling. Ordinary polymeric membranes are hydrophobic in nature. Hydrophobic membrane surface has higher tendency for protein adsorption and bacteria attachment, these membranes foul rapidly in cross-flow filtration processes. Changing membrane surface properties like increasing the hydrophilicity and reducing the pore size of the membrane can slow down the membrane fouling. Efforts were undertaken in our laboratory to develop negatively charged ultrafiltration and nanofiltration membranes using phase inversion or interfacial polymerization techniques. Characterization of these membranes including Scanning Electron Micrograph (SEM), Atomic Force Micrograph (AFM) and Molecular-Weight-Cut-Off (MWCO) will be presented. The performances of these negatively charged membranes in heavy metal removal and oil separation will be discussed.

"318" PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE GASES EN COPOLIARAMIDAS AROMÁTICAS CON DIFERENTES TIPOS DE BLOQUES.

Manuel de Jesús Aguilar Vega, mjav@cicy.mx, Unidad de Materiales Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Mexico.

Dentro de los materiales para la preparación de membranas para separación de gases, los polímeros aromáticos presentan ventajas como alta rigidez y resistencia a la temperatura. Adicionalmente, el estudio de sus propiedades de transporte de gases en relación con su estructura determina su capacidad para lograr un mayor flujo y capacidad de separación. En época reciente hemos preparado una serie de membranas basadas en bloques rígidos de poliamidas aromáticas combinados con otras poliamidas aromáticas rígidas, o bien con bloques flexible basados en poliéteres para determinar el efecto que tiene el tamaño del bloque sobre las propiedades de transporte y separación de gases. En general los trabajos estaban encaminados a aumentar la capacidad de separación de gases en mezclas de importancia comercial a temperaturas altas para O₂/N₂ y la eliminación de gases ácidos en mezclas de CO₂/CH₄. Se presentarán las ventajas y desventajas de los diferentes copolímeros basados en copoliámidas aromáticas.

EFFECT OF GAMMA IRRADIATION ON FLUORINATED AROMATIC POLYETHERS

Emilio Bucio¹ and Patrick E. Cassidy²

¹*Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria. Coyoacán. C.P. 04510 México D.F.* ²*Department of Chemistry & Biochemistry, Texas State University; 601 University Drive, San Marcos, TX 78666.*

Abstract

A series of fluoropolymer films were synthesized by reacting several bisphenol monomers with 1,3-bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-pentafluorophenyl methoxy-2-propyl)benzene (12F-FBE) *via* a nucleophilic aromatic substitution to form polyethers. The bisphenols used included two diphenol-substituted spirodilactams (SDL; aliphatic and aromatic), biphenol, bisphenol A, bisphenol AF, bisphenol O, and bisphenol F to form seven different polymers. Polymers were irradiated by a Gamma beam 651-PT at a dose rate between 9.0 and 10.5 kGy/h; the absorbed dose in each film was varied from 30 to 1000 kGy. The effect on the chemical structure upon radiation was studied by DSC, TGA, FTIR-ATR, GPC and NMR, both after and before irradiated. The data obtained allowed the determination of the degradation radiochemical yield (Gs), crosslinking radiochemical yield (Gx), and the ratio of Gs/Gx.

Introduction

Fluoropolymers typically display excellent chemical resistance, optical transparency, solvent compatibility, and environmental and thermal stability [1-5]. The chemical stability of fluoropolymers means that extremely harsh conditions are required to modify the surface on the molecular scale. This can be achieved either chemically, by etching, or by using high energy radiation [6] Fluorinated polymers are used as passivation and protection films, anti-wetting, and anti-sticking layers [7]

Perfluoropolyalkyl ether (PFPE) possess remarkable properties that make them the lubricant of choice in demanding applications such as the magnetic recording media, the aerospace industry, in satellite instruments and high temperature turbine engines [8,9]. The physical properties of PFPEs that enable them to perform lubricating functions in severe environments are their non-flammability, high shear stability, excellent viscosity index, low pour point, and low volatility. Carbon, fluorine and oxygen constitute the entire chemical makeup of the PFPE fluids [10-13]. In the field of electronics, these films are particularly interesting as passivating and electrical insulating layers in electronic devices as well as interlayer dielectrics for the next generation of multilevel integrated circuits [14,15]. For application such as aerospace sensors and detectors, detectors in nuclear radiology, and nuclear reactors these materials have to sustain γ -radiation to maintain their unique properties. When a polymer is exposed to high-energy radiation; such as X-ray, γ -ray, and/or high-energy electron beam, its composition and structure inevitably undergo changes [16-20].

Experimental

Polymer synthesis

Synthesis of 1,3-bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-pentafluorophenyl methoxy-2-propyl)benzene (12F-FBE) (Fig. 1) was reported previously [1].

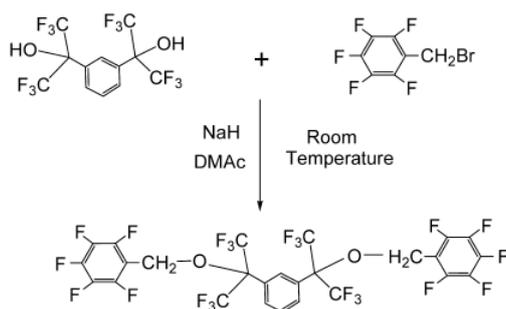
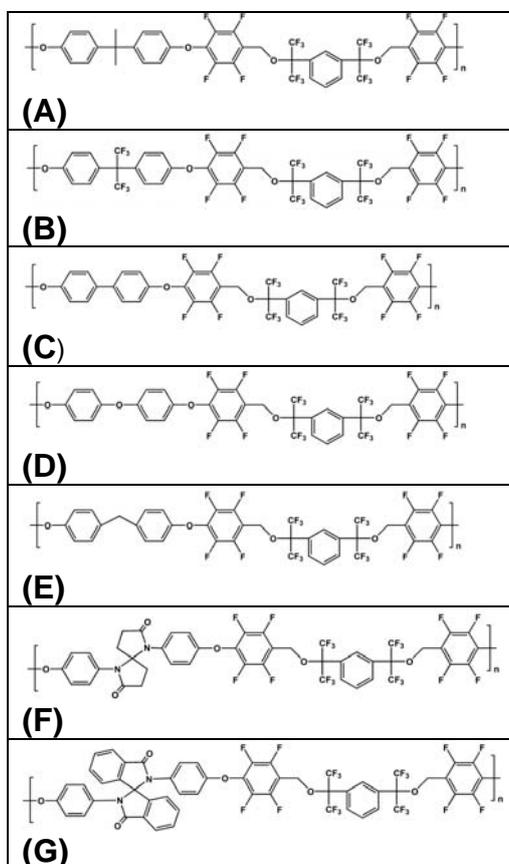


Figure 1. Schematic illustration of synthesis of 12F-FBE

The diphenol and potassium carbonate were added to a mixture of DMAc and toluene in a round-bottom flask fitted with a Dean–Stark trap. The toluene was removed by distillation, and the solution was cooled to room temperature. The monomer, 12F-FBE, was added, and the reaction was stirred at the appropriate temperature for 24 h. The reaction mixture was cooled and poured into 500 ml of rapidly stirred water. The white, fibrous polymer obtained was collected, dried, and dissolved in chloroform and precipitated a second time into methanol.

Table 1. Structures of polyethers: (A) 12F-FBE / Bisphenol A, (B) 12F-FBE / Biphenol AF, (C) 12F-FBE / Biphenol, (D) 12F-FBE / Bisphenol O, (E) 12F-FBE / Bisphenol F, (F) 12F-FBE / SDL aliphatic, and (G) 12F-FBE / SDL aromatic.



Film preparation

Syntheses of polyethers were achieved by polycondensation (Table 1). Dense polymer films were prepared by casting from CHCl₃ solutions, containing 10% (w/v) polymer onto glass plates and dried overnight at room temperature. They were removed from the glass plates and dried for another 24 h at 60°C under vacuum in order to evaporate residual solvent.

Irradiation films

The polymeric films were exposed to 60Co gamma-source (Gamma beam 651 PT, MDS Nordion) in the presence of air, at room temperature, at a dose rate of 10.5 kGy/h and doses between 50 and 150 kGy. The average thickness of membranes was 60µm.

Results and Discussions

The chemical effect of high energy radiation on polymers is relatively well understood, but the radiation chemistry of fluorinated polymers is still a vast field open for further investigation. Fluorinated polyethers containing 12F-FBE are known as degrading polymers. The effects of γ -irradiation on the number average molecular weight (Mn) and weight average molecular weight (Mw) values can be monitored. The molecular weight decreases with radiation dose, due mainly to chain scission of C-O bonds in the backbone to give benzylic radicals which formed methyl groups. The polymer, 12F-FBE/SDL-aromatic (Scheme 1G), displayed the lowest decrease in Mn upon irradiation. This behavior is attributed the aromatic rings present in the materials. Conjugated groups, such as aromatic rings, are less susceptible to high doses of irradiation due to the excitation of π -electrons. The main products obtained upon irradiating ethers are alcohols, carbonyl compounds, and polymeric materials for radical recombination, and the products formed in greatest yield apparently result from rupture of a carbon-oxygen bond.⁵⁴ Gamma irradiation causes the formation and breaking of ether bonds as a result of intermolecular cross-linking and chain scission in the polymer. The radiation chemical yields for chain scission (Gs) and cross-linking (Gx), which are defined as the number of such reactions per 100 electron volts of absorbed energy, give a ratio of Gs/Gx > 4. This indicates chain scission reactions dominate cross-linking reactions. For the investigation of the effect of dose, irradiation G values were calculated using two different methods. In favorable situations, the Charlesby–Pinner formalism makes it possible to determine the G-values for cross-linking and for scission from the gradual increase of the gel content in polymers undergoing dominant cross-linking under irradiation. To examine the effect of dose and irradiation conditions on the G values for Gx and Gs equations 1 and 2 were utilized, where Mw0 (the weight average molecular weight is particularly sensitive to the number of large molecules) and Mn0 (the number average molecular weight is particularly sensitive to the number of small molecules present) of samples not exposed to irradiation.

$$\frac{1}{M_w} = \frac{1}{M_{w_0}} + \left[\frac{G_s}{2} - 2G_x \right] D(1.038 \times 10^{-6}) \quad (1)$$

$$\frac{1}{M_n} = \frac{1}{M_{n_0}} + [G_s - G_x] D(1.038 \times 10^{-6}) \quad (2)$$

M_w and M_n are the corresponding values following exposure to irradiation dose D (kGy). G_x and G_s values indicate that G_s predominate over G_x, because G_s/G_x values are between 4.5 and 17.2. G_s and G_x values also indicate that irradiation of polyethers

enhances scission reactions, especially at high irradiation dose. The G_s of the 12F-FBE/SDL-aromatic (Scheme 1G) polymer, was the most radiation-resistant of the fluorinated polymers studied.

With the understanding that polyethers mainly undergo degradation, G_s was calculated using another method. This is necessary because when samples present only degradation, G_s value must be determined by equation 3, where M_{n0} and M_n are the number average molecular weights initially and after irradiation, respectively; D (dose) is the radiation dose expressed in eV/g, and N_A is Avogadro's number.

$$\frac{1}{M_n} = \frac{G_s}{100N_A} D + \frac{1}{M_{n_0}} \quad (3)$$

Table 2. Molecular weight obtained by GPC.

Code	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)			$M_w \times 10^{-3}$ (g/mol)		
	0 kGy	500 kGy	1000 kGy	0 kGy	500 kGy	1000 kGy
A	21.8	5.0	2.9	36.8	15.4	8.1
B	33.9	4.7	1.1	61.9	13.7	6.0
C	65.3	4.3	3.8	157.5	19.0	12.4
D	27.2	5.0	1.1	47.1	16.1	8.7
E	54.9	3.7	1.0	117.8	25.2	13.2
F	45.1	3.4	2.7	88.4	12.8	7.7
G	25.3	13.2	5.7	41.6	2.6	14.1

Table 3. Chain scission G_s and cross-linking G_x yield of polyethers

Code	G_s		G_x		G_s/G_x	
	500 kGy	1000 kGy	500 kGy	1000 kGy	500 kGy	1000 kGy
A	0.35	0.31	0.05	0.03	7.0	9.8
B	0.40	1.00	0.05	0.18	8.7	5.6
C	0.49	0.26	0.08	0.03	6.3	8.7
D	0.37	1.02	0.05	0.21	6.9	4.8
E	0.60	1.14	0.12	0.25	5.0	4.5
F	0.60	0.37	0.08	0.04	7.0	10.5
G	0.07	0.15	0.01	0.01	17.3	10.5

Table 4. Thermal properties of polyethers.

Code	TGA (10% wt. Loss, °C)*		% Char Yield (700°C, Ar)		Tg (°C)*	
	0 kGy	1000 kGy	0 kGy	1000 kGy	0 kGy	1000 kGy
A	459	399	33	31	100	95
B	438	392	17	22	100	92
C	433	346	24	25	100	92
D	430	403	24	26	85	74
E	423	397	38	38	91	62
F	378	370	41	38	164	85
G	425	412	46	44	167	82

*Measured at $10^\circ\text{C min}^{-1}$

Conclusions

Fluorinated polyethers with well-defined structure and composition were gamma-irradiated and the results were examined and quantified by G_s and G_x values. The polymers showed that G_s values predominate over G_x . The G_s value of the 12F-FBE/SDL-aromatic (1.32 at 1000 kGy) indicate that this polymer was the most radiation-resistant of the fluorinated polymers studied and the 12F-FBE/bisphenol F undergoes the most degradation since it had a greater G_s value (8.86 at 1000 kGy).

References

1. Fitch, J. W.; Bucio, E.; Martínez, L.; Macossay, J.; Venumbaka, S. R.; Dean, N.; Stoakley, D.; Cassidy, P. E. *Polymer* 2003, 44, 6431-6434.
2. Bucio, E.; Fitch, J. W.; Venumbaka, S. R.; Cassidy, P. E. *Des Monomers Polym* 2006, 9, 55-62.
3. Ho, K. K. C.; Beamson, G.; Shia, G. *J Fluorine Chem* 2007, 128, 1359-1368.
4. Yao, R. X.; Kong, L.; Yin, Z. S.; Qing F. L. *J Fluorine Chem* 2008, 129, 1003-1010
5. Bucio, E.; Burillo, G.; Tapia, F.; Adem, E.; Cassidy, P. E. *Radiat Phys Chem* 2009, 78, 119-123.
6. Dargaville, T. R.; George, G. A.; Hill, D. J. T.; Whittaker, A.K. *Prog Polym Sci* 2003, 28, 1355-1376.
7. Himmerlich, M.; Yanev, V.; Opitz, A.; Keppler, A.; Schaefer, J. A.; Krischok, S. *Polym Degrad Stabil* 2008, 93, 700-706.
8. Cheong, C. U. A.; Stair, P. C. *Tribol Lett* 2001, 10, 117-126.
9. Karis, T. E.; Marchon, B.; Hopper, D.A.; Siemens, R. L. *J Fluorine Chem* 2002, 118, 81-94.
10. Casimiro, T; Shariati, A.; Peters, C.J.; da Ponte, M. N.; Aguiar-Ricardo, A. *Fluid Phase Equilibr* 2004, 224, 257-261.
11. Bagot, P. A. J.; Waring, C.; Costen, M. L.; McKendrick K. G.; *J Phys Chem C* 2008, 112, 10868-10877.
12. Mriziq, K. S.; Cochran, H. D.; Dadmun, M. D. *Rheol Acta* 2007, 46, 839-845.
13. Ameduri, B., 2004. *Well-architected fluoropolymers: synthesis, properties and applications*. Elsevier
14. Endo, K.; Shinoda, K.; Tatsumi, T. *J Appl Phys* 1999, 86, 2739-2745.
15. Iacono, S. T.; Budy, S. M.; Jin, J.; Smith, D. W. *J Polym Sci Pol Chem* 45, 5705-5990
16. Li, J. X.; Cham, C. M. *Polymer* 2001, 42, 6833-6839.
17. Souzy, R.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *Macromol Chem Phys* 2004, 205, 476-485.
18. Haynes, D.; Naskar, A. K. Singh, A.; Yang, C. C.; Burg, k. J.; Drews, M.; Harrison, G.; Smith, S. W. *Macromolecules* 2007, 40, 9354-9360.
19. Shogren, R. L.; Noane, W. M.; Garlotta, D.; Lawton, J. W.; Willet, J. L. *Polym Degrad Stab* 2003, 79 405-411.
20. Wang, C.; Carriere, C. J.; Willett, J.L. *J Polym Sci Pol Phys* 2002, 40, 2324-2332.

"305" AVANCES Y FUTURO DE LAS POLIMERIZACIONES CONTROLADAS POR TRANSFERENCIA DE CADENA DEGENERATIVA (RAFT).

Ramiro Guerrero Santos, ramirog@ciqa.mx, Centro de Investigación en Química Aplicada, Mexico.

El modelo de la polimerización radicalica viviente fue primero publicado por Otsu en 1982. Diez y seis años después se publicó el primer artículo sobre la polimerización RAFT que ha logrado, en el curso de los últimos años, catapultar el modelo y concepto a su más alto nivel. A esta fecha, un sin número de agentes de transferencia usados en este tipo de polimerización han sido sintetizados y usados para preparar los copolímeros más diversos. Además, se han hecho avances increíbles en el entendimiento del mecanismo de formación de cadenas, el efecto de los sustituyentes (Z y R) de los agentes RAFT (ditioesteres, tritiocarbonatos, xantatos, ditiocarbamatos) así como en establecer los límites en términos de monómeros utilizables.

En los últimos años los reportes en la literatura se delimitan a explorar las posibilidades de síntesis de polímeros con estructuras cada vez más complejas y encontrar aplicaciones de ellas en áreas como la nanotecnología y la medicina. Sin embargo persiste una pregunta importante; Cuales son los avances de esta tecnología en aplicaciones comerciales?. Cuales son la limitantes para llegar al mercado?.

En esta conferencia se hará una descripción detallada de esta tecnología y se presentaran ejemplos de agentes de transferencia originales preparados recientemente, así como las estructuras de copolímeros originales. También se darán posible respuesta a las preguntas planteadas arriba y se dará una visión del futuro.

"232" PLASMA- AND VACUUM-ULTRAVIOLET (VUV) PHOTO-POLYMERISATION OF OXYGEN-RICH THIN FILMS.

Juan Carlos Ruiz Bucio, juan-carlos.ruiz@polymtl.ca, École Polytechnique de Montréal, Canada ; Michael R. Wertheimer, Michel.Wertheimer@courriel.polymtl.ca, École Polytechnique de Montréal.

Oxygen (O)-rich organic thin films were deposited by vacuum-ultraviolet (VUV)-assisted photo-chemical polymerisation of flowing ethylene (C₂H₄) and Oxygen (O₂ diluted with Ar) mixtures of varying ratios, R. The reaction mechanism of these binary gas mixtures was investigated as a function of the wavelength, λ , of two near-mono-chromatic VUV sources. Surface-near compositions of these "UV-PE:O" films were determined by X-ray photoelectron (XPS), and by Fourier transform (reflection-absorption) infrared (FTIR) spectroscopies. The two types of films were compared with plasma polymers deposited using low-pressure radio-frequency (r.f.) glow discharges in similar gas flow mixtures, "PPE:O".

ESTRATEGIAS Y LIMITACIONES EN LA PREPARACIÓN DE NANOGELES SENSIBLES A LA TEMPERATURA Y AL pH

Angel Licea-Claverie^{1*}, José M. Cornejo-Bravo², Karl-Friedrich Arndt³, Lorenzo Antonio Picos-Corrales¹ y Aracely Serrado-Medina².

¹Centro de Graduados e Investigación del Instituto Tecnológico de Tijuana, A.P. 1166, 22000 Tijuana, Baja California - * aliceac@tectijuana.mx; ²Fac. de Ciencias Químicas e Ingenierías, Universidad Autónoma de Baja California, 22300 Tijuana, B.C., México. ³Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Dresden University of Technology, D01062 Dresden, Germany.

Los nanogeles “inteligentes”, o sea redes poliméricas de tamaño nanométrico, ligeramente entrecruzadas y que responden a estímulos; tienen la gran oportunidad de convertirse en los acarreadores de fármacos de avanzada para un abanico de aplicaciones biomédicas. Para poder cubrir las necesidades de los acarreadores de fármacos de avanzada tienen que cumplir al menos con los siguientes requisitos básicos: 1) tener un núcleo compatible con el fármaco a acarrear y una cubierta protectora hidrofílica, y 2) Contener un mecanismo de liberación de fármaco que se active en el sitio específico. En este trabajo se reportan dos metodologías para preparar nanogeles que responden a estímulos (sensibles) a la temperatura basados en N-isopropilacrilamida (NIPAAm): El primero es un método de polimerización radicalica con entrecruzamiento por transferencia de cadena reversible de adición-fragmentación (RAFT) que permite preparar un núcleo hidrofóbico compatible con el fármaco y una cubierta hidrofílica sensible a la temperatura; el segundo es un método de polimerización por radicales libres en emulsión sin tensoactivo “soap-less” que permite preparar un núcleo sensible a la temperatura y una cubierta biocompatible e hidrofílica. Se utilizaron comonomeros derivados del ácido metacrílico para ajustar la respuesta a la temperatura de la cubierta de poliNIPAAm a condiciones fisiológicas (38-40 °C a pH 7.4) y en el caso de un núcleo entrecruzado sensible a la temperatura, para introducir interacciones iónicas que permitan incrementar el cargado de fármaco. Ajustando los parámetros de síntesis fué posible preparar nanogeles con diámetros entre 20 nm y 450 nm de manera controlada. El método RAFT fué mejor para preparar nanogeles de diámetros inferiores a 100 nm, mientras que el método “soap-less” es mas sencillo de aplicar y da rendimientos de polimerización mayores. Los nanogeles obtenidos fueron caracterizados por resonancia magnetic nuclear (NMR), dispersion de luz dinámica (DLS) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Se probó preliminarmente que es posible escalar el método de preparación “soap-less” hasta reactores de 2 Litros.

Introduction

An area of increasing research efforts in nano-medicine is the development of so-called “Advanced Drug Carriers”. Advanced Drug Carriers need to satisfy, at least partially, the following properties¹:

1. Easy and efficient drug loading;
2. Nanoscale size to allow efficient transport into cells;
3. Efficient protection of encapsulated drug in biological media;
4. Possibility of vectorization of drug carriers for site-specific drug delivery;
5. Efficient intracellular release of active drug into targeted cells.

Two major approaches for Advanced Drug Carriers have been the development and testing of liposomes² and polymeric micelles³. Liposomes are being used as drug carriers in chemotherapy for example for delivery of Doxorubicine (DOX)⁴. Although DOX-loaded liposomes have proven to satisfy properties 1 to 3 of the list they are often leaky and the encapsulation of DOX did not resulted in any improvement of therapeutic effect in vivo⁵.

Polymeric micelles can be classified into non-ionic and ionic polymeric micelles, the latter being specially designed for complexing with drugs containing ionic groups (complex polymer micelles⁶). Among these, micelles containing cationic polymers in their structure are being envisioned as non-viral vectors for DNA and oligonucleotide delivery to the cells (gene and antisense therapy)⁷. Both kinds of micelles suffer from the same drawback: they are nano-sized aggregates in equilibrium with single molecule polymers stabilized by physical/ionic interactions depending on its concentration in solution (critical micelle concentration, CMC)⁸. Therefore, liposomes and polymeric micelles may suffer from instability once in the bloodstream (*in vivo*). In fact, a recent report on the applications of polymeric micelles to controlled delivery of anticancer drugs cites 3 cases of clinical trials in which the systems are not performing as expected due tentatively to instability issues in the bloodstream⁹. Other approaches for nano-sized drug carriers that may not suffer from the “instability” drawback are dendrimers¹⁰, polymeric stars¹¹, highly-branched (hairy) particles¹² and nanogels¹. But in order to be used as Advanced Drug Carriers they need to be so engineered to satisfy all five above listed properties which in turns represent a different challenge for each nano-structure considered.

“Smart” nanogels (nano-sized, lightly-crosslinked, polymeric networks based on “smart” (responsive) polymers) have the best chance to become the Advanced Drug Carriers of choice for many nano-medical applications. Micro- and nano-sized hydrogels are faster in responding to changes in their environment than their macroscopic or bulk counterparts. Due to their much higher interfacial area per unit mass, they have greater exchange rates and can be used more efficiently¹³. In recent years the preparation and characterization of nanogels has emerged as new field in colloidal polymer science since their properties combine polymer-network (elastic) properties with those of colloidal (micellar) structures¹⁴. The well-known expansion-contraction (swelling-deswelling) behavior of crosslinked responsive polymers¹⁵ may be combined with the hydrophilic-hydrophobic change in properties of responsive polymer chains as a function of environmental changes. In order to have a chance for fulfilling the requirements, the nanogels must be so engineered to have a drug-compatible core and a hydrophilic “protective” shell. Furthermore, a mechanism for drug delivery inside the cell must be available.

Experimental

Materials. Ethyleneglycoldimethacrylate (EGDMA), *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm), polyethyleneglycol end capped with methylmethacrylate (PEG-MMA), ammonium persulfate (APS, initiator), divinylbenzene (DVB), 3,9-divinyl-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]-undecane (DVA) and *p*-dioxane; are commercial grade chemicals used after removal of polymerization inhibitors. 4,4'-azobis(4-cyanopentanol) (ACP, initiator), 4-methacryloyloxybenzoic acid (4MBA) and 2-methacryloyloxybenzoic acid (2MBA), were synthesized using reported procedures. A poly(NIPAAm) containing a dithiobenzoate chain transfer agent moiety (macro-CTA) was prepared as reported previously¹⁶.

Preparation of nanogels using RAFT polymerization. The synthetic scheme is shown in Figure 1(A). A total monomer composition (M_T) of 95 mol% of crosslinker and 5 mol% of 4MBA was used in the recipe. Setting this composition as a constant, the molar ratio of total monomer to macro-CTA to Initiator (ACP) (M_T :macro-CTA:Initiator) was varied to yield the desired nanogel product. The reagents were dissolved in *p*-dioxane using a macro-CTA concentration of 25 mmol/L. Solutions were added to an ampoule and degassed by

three freeze-evacuate-thaw cycles. Ampoules were sealed under vacuum and immersed in an oil bath at 70 °C for prescribed polymerization time, the reactions were stirred. Obtained nanogel solutions were precipitated with diethyl ether for removing un-reacted monomers.

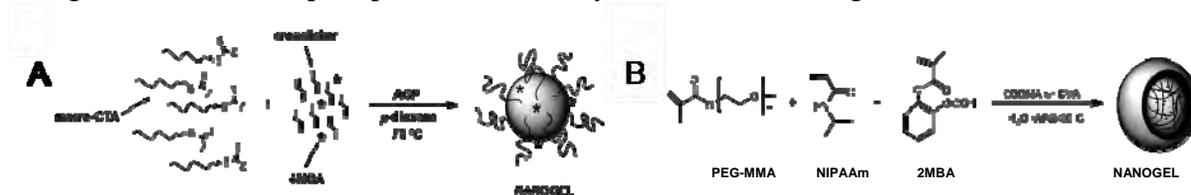


Figure 1. Scheme of preparation of nanogels: A.-RAFT polymerization B.- “Soapless” emulsion polymerization.

Preparation of nanogels using “soapless” emulsion polymerization. The synthetic scheme is described in Figure 1(B). In a typical experiment, NIPAAm was mixed with the proper amounts of PEG-MMA (70:30 w/w), 2MBA (5, 10 and 15 mol%), and EGDMA or DVA 5 mol% and dissolved in 50 ml of distilled and filtered water to form a 1% w/w aqueous solution. The mixture was bubbled with argon for 30 min for the removal of dissolved oxygen. The reaction mixture was then heated to 85°C in a silicone-oil temperature bath. Ammonium persulfate (APS) was added to the system to act as a thermal initiator, and the polymerization process was allowed to continue for 45 min.

Results

Nanogels by RAFT polymerization.

The result show that nanogels are obtained but the synthetic conditions (molar ratio) needs to be optimized to yield a majority of the desired nanogel product.

Table 1. Characteristics of synthesized Nanogels by the RAFT methodology.

crosslinker	molar ratio M _T /macro-CTA/ACP	reaction time (h)	Conv. ^a (%)	D _{h,THF} ^b (nm)	D _{h,pH 7.4} ^b (nm)
DVA	70:1.0:0.2	16	25	68.0	458.0
DVB	70:1.0:0.4	13	62	18.2	*

PNIPAAm-S(C=S)Ph (D_h=2 nm) was used as macro-CTA. ^a Conversions were determined gravimetrically. ^bD_h data were determined by DLS at 25 °C. * Insoluble sample in water.

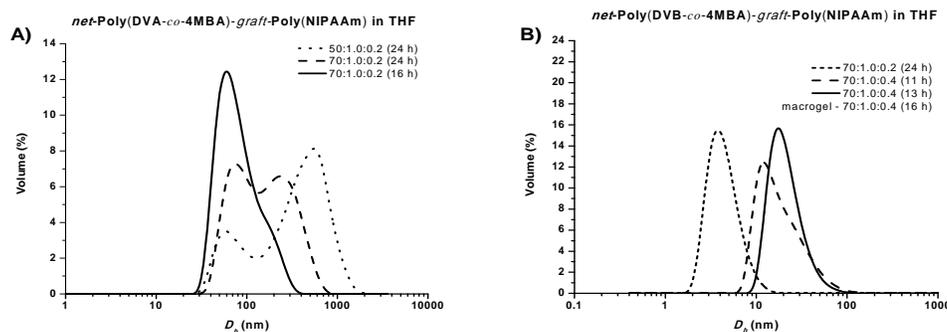


Figure 2. Distributions of Sizes (D_h) of the polymer products by RAFT.

Nanogels by “soapless” emulsion polymerization.

The results show that the nanogel size obtained depends on crosslinker content. Another important fact is that the size of the nanogels depends on pH (effect of 2MBA) and that they shrink continuously by heating.

Table 2. D_h at 25 °C of nanogels by “soapless” emulsion polymerization

Crosslinker (mol%)	Z-Average (nm)
EGDMA 5	392
EGDMA 10	447
EGDMA 15	394
DVA 5	50
DVA 10	100
DVA 15	240

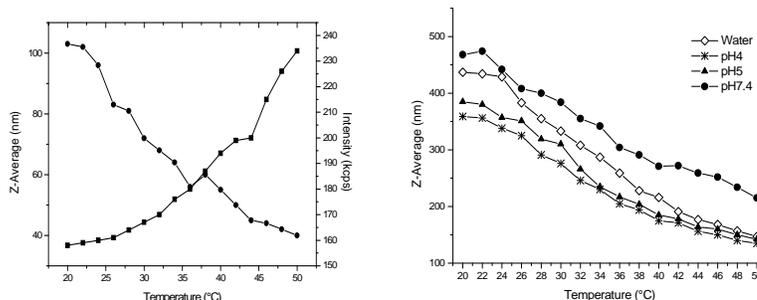


Figure 3. Mean average Size of nanogels by the “soapless” method as a function of Temperature and pH

Conclusions

Both methods resulted in nanogel products (20 nm to 450 nm Diameter), however for nanogels smaller than 100 nm RAFT is a better methodology and introduces functional end groups (from the CTA) for subsequent tagging. On the other side nanogels by RAFT tend to aggregate in aqueous conditions, so that the nanogels obtained through the “soapless” method are more stable and the synthetic procedure is more feasible to scale up.

Acknowledgements

This investigation was initiated by a grant of CONACYT (CIAM-41414) and continued using internal funds of DGEST.

References

1. S.V. Vinogradov, A.D. Zeman, E.V. Batrakova, A.V. Kabanov. *J. Control. Rel.* 107 (2005) 143-157.
2. T. Lian, R.J.Y. Ho. *J. Pharm. Sci.* 90 (2001) 667-680.
3. M.C. Jones, J.C. Leroux. *Eur. J. Pharm. Boipharm.* 48 (1999) 101-111.
4. E. Briasoulis, G. Pentheroudakis, V. Karavasilis, E. Tzamakou, D. Rammou, N. Pavlidis. *Ann. Oncol.* 15 (2004) 1566-1573.
5. F. Olson, E. Mayhew, D. Maslow, Y. Rustum, F. Szoka. *Eur. J. Cancer & Clin. Oncol.* 18 (1982) 167-176.
6. T. Govender, S. Stolnik, C. Xiong, S. Zhang, L. Illum, S.S. Davis. *J. Control. Rel.* 75 (2001) 249-258.
7. D. Wakebayashi, N. Nishiyama, Y. Yamasaki, K. Iataka, N. Kanayama, A. Harada, Y. Nagasaki, K. Kataoka. *J. Control. Rel.* 95 (2004) 653-664.
8. N. Hadjichristidis, S. Pispas, G.A. Floudas, *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties and Applications*, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, E.U.A. (2003).
9. N. Rapoport. *Prog. Polym Sci.* 32 (2007) 962-990.

10. A.V. Ambade, E.N. Savariar, S. Thayumanavan. *Molec. Pharm.* 2 (2005) 264-272.
11. M.-C. Jones, M. Ranger, J.-C. Leroux. *Bioconj. Chem.* 14 (2003) 774-781.
12. J. Zhu, A.Tang, L.P.Law, M. Feng, K. M. Ho, D. K. L. Lee, F.W. Harris, P. Li. *Bioconj. Chem.* 16 (2005) 139-146.
13. N. Sahiner, W.T. Godbey, G.L. McPerson, V.T. John. *Coll. Polym. Sci.* 284 (2006) 1121-1129.
14. Z.S. Nurkeeva, V.V. Khutoryanskiy, G.A. Mun, A.B. Bitekenova, S. Kadlubowski, Y.A. Shilina, P. Ulanski, J.M. Rosiak. *Coll. Surf. A:Physicochem. Eng. Aspects* 236 (2004) 141-146.
15. M. Shibayama, T. Tanaka. *Adv. Polym. Sci* 109 (1993) 1-62.
16. A. Licea-Claveríe, J. Alvarez-Sánchez, L. Picos-Corrales, C. Obeso-Vera, M.C. Flores, J. M. Cornejo-Bravo, C.J. Hawker, C.W. Frank. *Macromol. Symp.* 283-284 (2009) 56-66.

"328" SINTESIS DE NUEVOS SISTEMAS POLIMÉRICOS PARA LA RETENCION DE IONES PESADOS.

Guillermina Burillo, burillo@nucleares.unam.mx, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México 04510, D.F.

El objetivo del trabajo es la síntesis de nuevas estructuras que contengan polímeros inteligentes mediante radiación ionizante, los cuales son utilizados en la retención de iones pesados en aguas residuales. Los sistemas más empleados son los hidrogeles, sin embargo existen limitaciones en su uso, debido a que éstos son muy frágiles cuando han absorbido gran cantidad de agua y su velocidad de respuesta es baja. La eficacia en la retención de iones pesados depende de la relación de monómeros funcionales que contenga, de la densidad de reticulación o entrecruzamiento y de la estructura química de éstos. Para resolver el problema de propiedades mecánicas pobres, de tiempo de respuesta y para mejorar la reversibilidad del proceso, se sintetizan hidrogeles tipo peine, injertos binarios en películas de PP, redes interpenetradas y nuevos sistemas consistentes en hidrogeles tipo peine y redes interpenetradas injertadas en PP. Se utiliza la radiación para las reacciones de polimerización injerto y reticulación ya que tiene las ventajas de no requerir catalizadores, agentes entrecruzantes y puede ser realizada a cualquier temperatura.

Los sistemas estudiados están basados en 4-vinilpiridina/ácido acrílico, N-isopropilacrilamida/ácido acrílico y acryloylprolina/ácido acrílico. Los injertos fueron realizados en películas de polipropileno. Se muestran algunos resultados en la inmovilización de Cu(II) en los diferentes sistemas.

"238" POLIELECTROLITOS HIDROFÓBICOS Y SU APLICACIÓN EN EL ÁREA FARMACÉUTICA.

José Manuel Cornejo Bravo, jmcornejo@uabc.edu.mx, Universidad Autónoma de Baja California, Mexico; Ángel Licea Claverie, aliceac19@hotmail.com, Instituto Tecnológico de Tijuana; María Eugenia Flores Guillén, keyla_1685@yahoo.com.mx, Universidad Autónoma de Baja California; Tirso Guerreo Arreola, tguerrero@sblpharmaceuticals.com, Universidad Autónoma de Baja California; Aracely Serrano Medina, serranoaracely@hotmail.com, Universidad Autónoma de Baja California.

Los polielectrolitos (polímeros con grupos ionizables) son ampliamente utilizados en el área farmacéutica, por ejemplo, como recubrimientos entéricos de tabletas o como matrices de liberación sostenida. En estas aplicaciones se utilizan copolímeros de un monómero ionizable y un monómero hidrofóbico no ionizable. El contenido de este último controla el pH al que ocurre la disolución de la capa entérica, importante esto para liberar fármacos en un sitio específico del tracto gastrointestinal. En el caso de las matrices de liberación sostenida el monómero hidrofóbico regula la velocidad de hinchamiento y/o erosión de la matriz, mecanismos que regulan la liberación de los fármacos contenidos en el sistema de liberación. En los últimos años hemos estado trabajando con una serie de metacrilatos de carboxialquilo y metacrilatos de carboxiarilo. Estos monómeros poseen un espaciador alifático o aromático, el cual proporciona el carácter hidrofóbico del material, y grupos ácido carboxílico en cada unidad repetitiva. Se presentarán resultados de sistemas de liberación sostenida por intercambio iónico utilizando estos materiales, así como la liberación pH-dependiente de fármacos a partir de polímeros reticulados preparados con estos monómeros. Los monómeros sintetizados también se han utilizado para modificar la temperatura de transición de la poli(isopropilacrilamida). Los materiales copoliméricos resultantes son sensibles tanto al pH como a la temperatura y se han utilizado para estudiar la liberación de fármacos en respuesta a estas variables.

"237" MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE ANDAMIOS POLIMÉRICOS PARA INGENIERÍA DE TEJIDOS.

Roberto Olayo, oagr@xanum.uam.mx, Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, Apdo. Postal 55-534, Iztapalapa, México, D.F., Mexico.

El crecimiento continuo de la necesidad de trasplante de órganos y la baja disponibilidad de los mismos han traído como consecuencia un impulso a la Medicina Regenerativa y a la Ingeniería de Tejidos, estas necesitan como ayuda de soportes que permitan el crecimiento celular y sean biocompatibles o al menos bioinertes. Una gran mayoría de estos soportes o andamios son poliméricos o tienen al menos componentes poliméricas, la flexibilidad de propiedades de los polímeros les permite adaptarse a las necesidades específicas del tejido a sustituir, sin embargo no siempre se tienen las propiedades superficiales que permitan la adherencia celular y de esta manera el soporte óptimo. En este trabajo se discuten diferentes técnicas para modificación superficial de este tipo de superficies presentando sus resultados y centrándose en los resultados obtenidos por el grupo de trabajo, en diferentes tipos de andamios y tejidos.

"283" INTEGRACIÓN DIRECTA DE LAS ECUACIONES DE DISTRIBUCIÓN COMPLETA DE PESOS MOLECULARES EN POLIMERIZACIÓN RAFT. ALGORITMOS Y NUEVOS HALLAZGOS MECANÍSTICOS.

Enrique Saldívar, esaldivar@ciqa.mx, Centro de Investigación en Química Aplicada, Mexico; Iván Zapata, zapata.ivan@gmail.com, Universidad Autónoma de Coahuila; José Ortiz, jortiz@mail.uadec.mx, Universidad Autónoma de Coahuila.

En la actualidad, la polimerización por Transferencia de Adición – Fragmentación Reversible (RAFT) representa una de las dos químicas de control macromolecular más estudiadas. Sin embargo, después de 12 años aún no ha sido establecido un mecanismo cinético que logre resolver la discusión conocida como de los seis ordenes de magnitud, ya que diferentes teorías proponen una discrepancia de hasta 6 órdenes de magnitud en la constante de fragmentación para el aducto RAFT. Una herramienta muy utilizada para ayudar a resolver esta cuestión es el modelamiento. Aun cuando se han utilizado métodos muy eficientes y paquetes comerciales para generar la distribución de pesos moleculares (DPM) completa, no ha sido posible investigar la naturaleza dinámica del sistema. Además, la comprensión del estado cuasi-estacionario en RAFT es mínima, es por ello que este trabajo se enfoca en explotar en este problema una metodología expuesta recientemente por nuestro grupo para la solución de la DPM completa. La metodología es aplicada a las tres teorías cinéticas para RAFT más importantes hasta este momento: terminación de radicales intermedios, fragmentación lenta y terminación con oligómeros. Se han obtenido los comportamientos de los radicales presentes en el sistema, propiedades generales como pesos moleculares promedio en número (M_n) y en peso (M_w) e índice de polidispersidad (PD) y propiedades particulares como DPM completa y DPM para el radical aducto. La DPM obtenida para la teoría de fragmentación lenta revela importantes hallazgos para la discusión que prevalece en el área: i) Nuestra técnica predice una bimodalidad en la DPM completa que incluye la del aducto y que previas simulaciones no han detectado, ii) por la naturaleza de los cálculos en el paquete Predici™, no es posible simular correctamente la DPM completa y por lo tanto detectar las bimodalidades mencionadas, iii) la presencia de esa bimodalidad sugiere experimentos de captura de radicales que permitirían discriminar cuál es el mecanismo correcto para la polimerización RAFT.

CONTRIBUCIONES ORALES

**NANOTECNOLOGÍA EN POLÍMEROS: AUTOENSAMBLE, NANOMATERIALES Y
NANOCOMPÓSITOS**

"224" FORMACIÓN DE MICELAS CON RESPUESTA A LA TEMPERATURA Y AL pH; DIFERENTES RUTAS SINTÉTICAS.

Ever Arenas, earenas@cyn.unam.mx, Universidad Nacional Autónoma de México. Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Mexico; Felipe Castellón, ffcb@cyn.unam.mx, Universidad Nacional Autónoma de México. Centro de Nanociencias y Nanotecnología; Mario H. Farias S., mario@cyn.unam.mx, Universidad Nacional Autónoma de México. Centro de Nanociencias y Nanotecnología.

Las nanopartículas ofrecen gran ventaja para la solución de problemas en los campos de la catálisis, sensores, medicina, etc. Ellas tienen una gran área superficial sobre la cual se pueden acoplar una variedad de compuestos como enzimas (Journal of Biotechnology 131S (2007) S11–S13) o metales, tamaño suficiente para atravesar la membrana celular (Lymphatic Transport of Drugs, CRC Press, Boca Raton, FL, 1992, pp. 113–179), etc. Las nanopartículas formadas a partir de copolímeros en bloque pueden ayudar a suministrar compuestos poco solubles en agua debido a la tendencia de las mismas a formar un núcleo hidrófobo dentro del cual se pueden suministrar dichos compuestos. El uso de los copolímeros adecuados a cada compuesto es de importancia para lo cual se requiere contar con rutas de síntesis variadas dependiendo de la aplicación que se requiera. La elaboración y caracterización de dichas nanopartículas descritas aquí variando las distintas condiciones y medios de reacción consiste en el objetivo del presente trabajo y es de fundamental importancia para el entendimiento y futura aplicación que se les pretenda dar.

Agradecemos el apoyo económico de CONACyT Proyecto No. 50547 y al Proyecto PAPIIT No. IN110208, beca posdoctoral de la UNAM del 1/Sep/2009 al 31/Ago/2010.

Así mismo extendemos nuestro agradecimiento a los académicos y técnicos académicos: Jesús Antonio Díaz, Eric Flores, Víctor García, Francisco Ruiz, Hugo Tiznado.

SINTESIS DE COPOLÍMEROS EN DIBLOQUE EN BASE A POLIESTIRENO Y ESTUDIO DE NANOESTRUCTURAS FORMADAS EN ESTADO SÓLIDO

Pedro Navarro-Vega, Alejandro Vega-Rios, Ángel Licea-Claverie*, Arturo Zizumbo-López

*Centro de Graduados e investigación del Instituto Tecnológico de Tijuana, A.P. 1166, 22000 Tijuana, Baja California. *aliceac@tectijuana.mx*

Los copolímeros lineales en bloque tipo A-B donde A y B son inmiscibles, originan una amplia gama de micro/nanoestructuras en estado sólido y en solución, dependiendo de la composición y el peso molecular del copolímero. Las dimensiones de esas nanoestructuras son típicamente entre 5 y 100 nm, estas dimensiones han dado lugar a que a los copolímeros en bloque se les clasifique dentro de los materiales nanoestructurados. En este trabajo se utilizó el método de polimerización viviente secuencial para la preparación de una serie de copolímeros en dibloque siendo uno de los bloques poliestireno. La técnica de polimerización utilizada fue la polimerización radicalica controlada por transferencia de cadena reversible de adición-fragmentación (RAFT), utilizando como agente de transferencia 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 dibloque que se sintetizaron fueron de poli(estireno-*b*-*N*-isopropilacrilamida), poli(estireno-*b*-acrilato de *n*-hexilo) y poli(estireno-*b*-metacrilato de metilo) con pesos moleculares en un intervalo de 50,000 g/mol a 150,000 g/mol y proporción de los bloques variada lo que permite predecir la formación de cilindros y lamelas a escala nanométrica. El estudio de las nanoestructuras obtenidas por AFM muestra que el estado de equilibrio termodinámico no se alcanza fácilmente, por lo que fue necesario utilizar varios métodos para lograr el orden esperado: fuerza centrífuga, envejecimiento térmico y vapor de solvente. La combinación de fuerza centrífuga y posterior tratamiento con vapor de solventes específicos resultó el mejor método para mejorar el orden de las películas preparadas sobre sustratos de vidrio limpio.

Introducción

Los copolímeros en bloques han recibido una gran atención desde los últimos cuarenta años, pero sólo en la última década han sido considerados seriamente para las aplicaciones nanotecnológicas donde hoy en día están teniendo un éxito extraordinario.¹ Su capacidad de autoensamblarse a escala nanométrica, en diferentes dominios periódicos ya sea en la masa fundida, en el sólido o en solución. Esto ha llevado a la elaboración de materiales, para aplicaciones en diversos campos, tales como: cristales fotónicos, catalizadores, el suministro de fármacos, membranas cerámicas, transistor, donde el orden a nivel nanométrico es un factor crucial.^{1,2} El comportamiento de separación de fase para el caso de un copolímero de dibloque, está determinado por χ que es el parámetro de interacción de Flory-Huggins entre segmentos A-B³ y dos parámetros adicionales que determinan la morfología final del sistema son: N es el grado de polimerización y f la composición del copolímero en dibloque⁴. El producto de χN determina el grado de segregación de los bloques y si se tiene un copolímero en dibloque simétrico de peso molecular bajo, con un pequeño incremento de temperatura se encuentra en la transición orden-desorden, debido a que en el diagrama teórico para $\chi N < 10.4$ los copolímeros no muestran separación de microfases y la entropía de la mezcla domina la energía libre de la mezcla.⁴ Cerca de la transición orden-desorden 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 segregación fuerte siendo $\chi N > 10.4$, es donde se desarrollaron las primeras teorías demostrando la formación de diferentes microestructuras, donde para un copolímero en dibloque simétrico ($f=0.5$) se

observa una fase laminar (LAM) y a conforme se va haciendo más asimétrico ($f=0.7$) uno de los bloques forman microestructuras cilíndricas en simetría hexagonal compacta. Una microestructura bicontinua compleja (Gyr) se ha identificado en los copolímeros en dibloque entre la fase laminar y la fase donde se forman cilindro, cerca de la transición orden-desorden, y una fase hexagonal perforada(HPL) se ha encontrado como fase metaestable en esta región.⁵

En los últimos 20 años se ha avanzado en síntesis de polímeros de manera controlada. Esto se ha debido al desarrollo de técnicas de polimerización por radicales libres controladas (CRP)⁶. Entre las técnicas anteriores, la polimerización por transferencia de cadena reversible de adición-fragmentación (RAFT) ha cobrado mucha importancia debido a su alta tolerancia a diferentes grupos funcionales, su capacidad de utilizar condiciones diversas para la polimerización como son: iniciadores, temperatura, presión, disolventes y la posibilidad de predecir el peso molecular, así como la obtención directa de copolímeros en bloques e incluso de arquitecturas complejas.^{7,8}

Sección experimental

Polimerización RAFT

En todos los casos, se utilizó ditiobenzoato del ácido 4-cianopentanoico como agente de transferencia (CTA) y el 2,2'-Azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador. Los monómeros, CTA e iniciador fueron disueltos en 1,4-dioxano y las soluciones fueron desgasificadas en tres ciclos (congelando-descongelando) en un baño con hielo seco-acetona a baja presión, posteriormente las ampollas fueron selladas a vacío y polimerizadas a una temperatura constante de 70 °C. los homopolímeros obtenidos fueron purificado con ciclos de disolución-precipitación utilizando en repetidas ocasiones y secados utilizando vacío 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 polímero.

Método de caracterización

Los homopolímeros y copolímeros en dibloque se caracterizaron por cromatografía de permeación en gel (GPC), resonancia magnética nuclear (RMN), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA).

Spin coating

El depósito de capas delgadas sobre un sustrato se realizó controlando tres variables que son: concentración, velocidad de giro (rpm) y tiempo de depositación de la solución. En el estudio de la variable de concentración se trabajó con las siguientes cantidades: 0.1%, 1%, 5% en peso, utilizando diferentes disolventes en la preparación de las soluciones: THF, tolueno, benceno, diclorometano. La velocidad de giro utilizada fue de 1000-9000 rpm. Las capas delgadas se caracterizaron por microscopía de fuerza atómica (AFM).

Envejecimiento

Los copolímeros en dibloques se envejecieron en diferentes tratamientos. En el tratamiento térmico se utilizó una temperatura de 130 °C, debido a que son temperaturas superiores a la

temperatura de transición vítrea de uno de los bloques y está por debajo de la temperatura de descomposición del copolímero en dibloque. Se trabajó con envejecimiento por vapor de solvente, se utilizaron diferentes solventes como: benceno, tolueno, THF.

Resultados y discusión

Usando la técnica RAFT, se sintetizaron copolímeros de diferentes composiciones y con unidades de comonomero diferente, obteniendo pesos de 52,000 a 153,000 g/Mol e índices de polidispersidad bajos, se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Copolímeros en bloque sintetizados.

Copolímero en dibloque	Macro-CTA (M _n en g/Mol) ^a	M _n (g/Mol) ^a	IPD (M _w /M _n) ^a	f(PS)
Poli(S- <i>b</i> -NIPAAm)	S (19,300)	51,960	1.32	0.27
Poli(S- <i>b</i> -MMA)	MMA (37,760)	153,000	1.22	0.70
Poli(S- <i>b</i> -HA)	S (24,120)	78,450	1.21	0.62

^aObtenido por GPC

En la Figura 1a se muestra la transición vítrea (T_g) del poli(S-*b*-MMA), para el bloque de PS se presenta a 105 °C y la del bloque de PMMA, se observó a 122 °C. Figura 1b se presenta la T_g del poli(S-*b*-NIPAAm), donde la T_g del bloque de PNIPAAm se observó a 139 °C

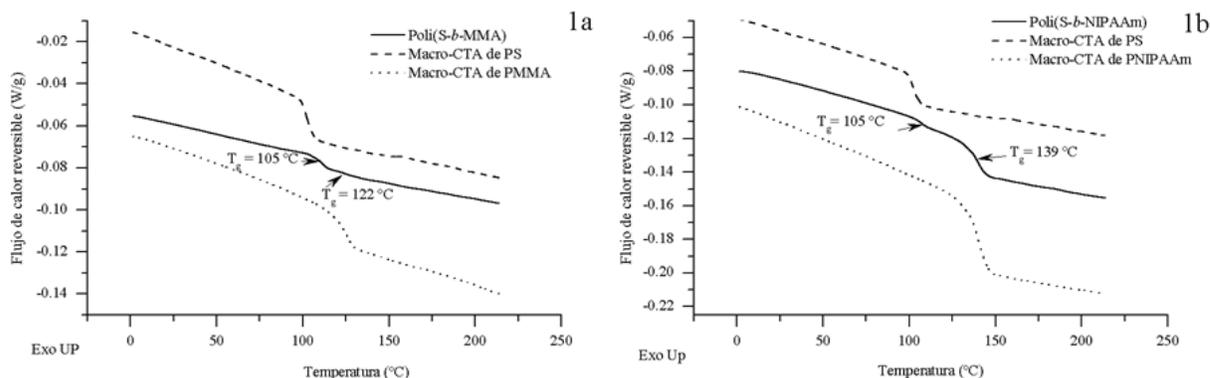


Figura 1. A) T_g del poli(S-*b*-MMA), con sus respectivas T_g de los homopolímeros de PS y PMMA. b) T_g del poli(S-*b*-NIPAAm) con sus respectivas T_g de PS y PNIPAAm.

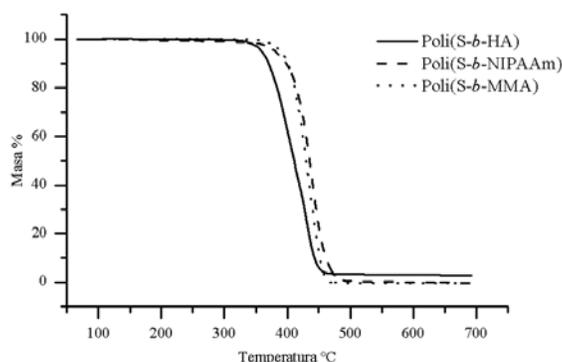


Figura 2. Termogramas de los copolímeros en dibloque de poli(S-*b*-HA), poli(S-*b*-NIPAAm), poli(S-*b*-MMA).

En la figura 2 se muestran los termogramas de los tres copolímeros en dibloque que se prepararon el poli(S-*b*-HA), poli(S-*b*-NIPAAm), poli(S-*b*-MMA), las temperaturas de descomposición (T_d) de los copolímeros en dibloques, se presentan muy similar después de los 250 °C. En la Figura 3a se presenta la micrografía obtenida por AFM en modo contacto intermitente de una muestra de poli(S-*b*-MMA) preparada por Spin coating. Posteriormente a esta película se le dió un tratamiento con vapor de tolueno, observando que el solvente utilizado para dar el envejecimiento al copolímero de composición de 0.70 de PS, es bueno debido a que se formaron los cilindros empaquetados en forma hexagonal esperados (Figura 3b). Las dimensiones se calcularon en base a un promedio de 20 mediciones y se obtuvo un diámetro de cilindros de 52.9 nm, que corresponde a un área 27.55 % y una distancia entre los cilindros de 102.23 nm, que corresponde a un área 72.44 %.

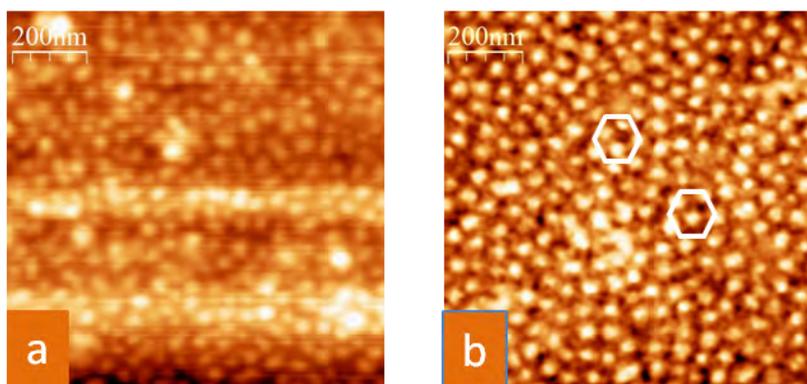


Figura 3. Imágenes de AFM, obtenidas de capas delgadas de poli(S-*b*-MMA): a) directamente del spin coating. b) después de un tratamiento con vapor de tolueno.

En la Figura 4a se observa la micrografía obtenida por AFM, la película se preparó con una solución (THF + poli(S-*b*-HA)) al 1% en peso por el spin coating, utilizando una velocidad de giro de 8500 rpm, posteriormente se le dio un tratamiento térmico a 130 °C por 12 horas, observándose la disminución de los cráteres y aumentando la segregación. Se observa que el tiempo de envejecimiento es un factor importante, ya que la segregación se ve favorecida a tiempos prolongados en el envejecimiento, aun no fue suficiente para obtener un orden bien definido (Figura 4b).

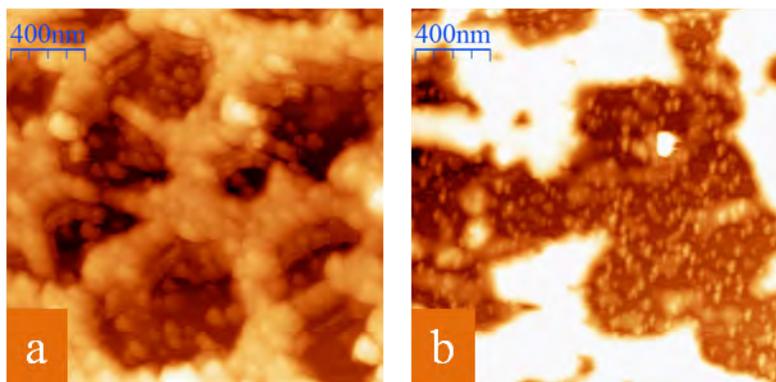


Figura 4. Imágenes de AFM, obtenidas de capas delgadas de poli(S-*b*-HA); a) directamente del spin coating; b) después de un tratamiento térmico (130 °C) por 12 horas.

En la Figura 5a se observa la micrografía obtenida por AFM, la película se preparó con una solución (diclorometano + poli(S-*b*-NIPAAm)) al 5% en peso por el spin coating, utilizando una velocidad de giro de 8500 rpm, posteriormente se le dio un tratamiento térmico con vapor de tolueno por 12 horas, observándose una topografía más uniforme y en la segregación no se observan grandes cambios por lo que el vapor de solvente de diclorometano no es un buen solvente para este sistema (Figura 5b).

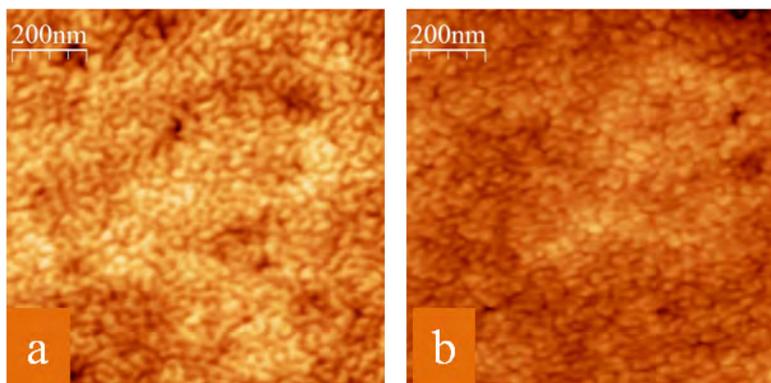


Figura 5. Imágenes de AFM, obtenidas de capas delgadas de poli(S-*b*-NIPAAm); a) directamente del spin coating; b) después de un tratamiento con vapor de tolueno por 12 horas.

Conclusiones

Se sintetizaron tres copolímeros en dibloque usando la técnica RAFT; en estos sistemas se utilizaron diferentes técnicas de envejecimiento como la del vapor de solventes donde se logró el ordenamiento del poli(S-*b*-MMA), partiendo de una solución al 5% en tolueno a 8500 rpm con postratamiento de vapor de tolueno por 96 h. La estructura obtenida es de cilindros con diámetro promedio de 52.9 nm, empaquetados hexagonalmente con una distancia promedio entre cilindros de 102.23 nm. El tratamiento con vapor de tolueno para el sistema de poli(S-*b*-NIPAAm) no fue el mejor debido a que no mejoró la morfología. El tratamiento térmico a 130 °C por 12 horas para el sistema de poli(S-*b*-HA), si se observó un mejoramiento en la segregación, para este sistema el tiempo debe ser ajustado para lograr un mejoramiento en el orden.

Agradecimientos

Al CONACYT por el financiamiento otorgado al proyecto CONACYT #SEP2007-60792.

Referencias

- 1.- Park, C.; Yoon, J.; Thomas, E. *Polymer* **2003**, *44*, 6725.
- 2.- Castelleto V.; Hamley I. W.; *Curr. Opin. Solid State. Mat. Sci.* **2008**, *8*, 426.
- 3.- Bates FS, Fredrickson GH. *Annu Rev Phys Chem.* **1990**, *41*, 525.
- 4.- Leibler L. *Macromol.* **1980**, *13*, 1602.
- 5.- Hamley, I.; *Block copolymer*, EPST, **2005**, *32*, 238.
- 6.- Lowe, B. A.; McCormick, L. C.; *Prog. Polym. Sci.*; **2007**, *32*, 238.
- 7.- Nikova, A. T.; Gordon, V. D.; Cristobal, M.R.; Talingting, D.C.; Bell, C.; Evans, M. *Macromol.* **2004**, *37*, 2215.
- 8.- Stenzel M.; Barner-Kowollik C.; Davis P. *Macromol. Biosci.*, **2004**, *4*, 445.

FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ RUTIL(110) Y ANATASE(101) MEDIANTE SALES DE HALÓGENO NITRÓXIDO (BROMO). ESTUDIOS EXPERIMENTALES Y POR SIMULACIÓN MOLECULAR.

I. Nieto-López¹, J. Bonilla-Cruz¹, M. Sánchez-Vázquez¹, and 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 – nieto.lopez@cimav.edu.mx; jose.bonilla@cimav.edu.mx; mario.sanchez.vazquez@cimav.edu.mx

²Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd Enrique Reyna 140, Saltillo-Coah. – esaldivar@ciqa.mx

Resumen –Un nuevo y simple método para funcionalizar químicamente la superficie de nanopartículas, en particular nanopartículas de TiO₂ en sus formas cristalográficas Anatasa (101) y Rutilo (110) es estudiado. El mecanismo general de funcionalización fue propuesto antes por nuestro grupo. La evidencia de funcionalización se obtuvo mediante FT-IR, TGA y titulación de los grupos de peróxido. El mecanismo de síntesis que se propone en este trabajo fue apoyado por estudios computacionales usando la teoría funcional de la densidad (DFT, B3LYP), métodos semi-empíricos (PM3) además de mecánica molecular MM+ , revelando que el proceso de funcionalización, así como la formación de grupos peróxido, ambos son procesos favorables energéticamente. En resumen, los resultados sugieren que: i) La funcionalización se llevó a cabo en un solo paso de la síntesis sin complicados métodos de purificación; ii) Las sales oxoamonio son especies potenciales para la funcionalización de los grupos hidroxilo (-OH) presentes en la superficie de las NPTiO₂, iii) El uso de métodos semi-empíricos (PM3) sugieren la injercción de 8 nitroxidos cada 2 nm² en la superficie NPTiO₂ (fase Rutilo), iv) La energía calculada para el enlace peróxido O-O, utilizando el método computacional B3LYP/631G (d), se estimada en 50,35 kcal / mol, v) TGA y FT-IR confirman la funcionalización y estudios DFT confirman el mecanismo propuesto.

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, los nitróxidos son radicales libres estables que en presencia de un contra-ión específico forman sales de oxoamonio (SO), este tipo de sales, son potentes y selectivos oxidantes ampliamente usados para la oxidación de alcoholes primarios y secundarios en aldehídos y cetonas respectivamente; sin embargo, hemos encontrado^[3,4] que las (SO) no solamente son excelentes agentes oxidantes, sino que en presencia de una base (trietilamina en este caso), la química de oxidación cambia radicalmente hacia la química de funcionalización, lo cual no es un resultado trivial. En base a lo anterior, en principio prácticamente cualquier sustrato conteniendo grupos hidroxilos podrán ser funcionalizados con nitróxidos. En este trabajo, funcionalizamos nanopartículas de titanio (NPTiO₂) con grupos nitróxido empleando (SO) (halógeno-nitróxido) en un sólo paso de síntesis bajo condiciones suaves de reacción. 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-nitróxido. 2.- Funcionalización de la superficie inorgánica (la cual contenga grupos -OH) en presencia de la sal. Por último, la partícula funcionalizada con grupos nitróxido en presencia de monómero produjo injertos controlados de polímero en su superficie.

Sobre la funcionalización del dióxido de titanio con grupos nitróxido, 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

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 CCl₄). 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 CCl₄ 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 (CDCl₃) δ (ppm) 2.3 - 2.7 (m, 6H), 1.7 - 2 (s, metil, 12H).

Funcionalización de la superficie de nanopartículas de TiO₂ (NPTiO₂) empleando sales de oxoamonio: Br-TEMPO. Una solución de sal de Br-TEMPO (0.0085 mol / 40 mL CH₂Cl₂) fue adicionada por goteo a una suspensión de NPTiO₂ (0.2 g / 80 mL CH₂Cl₂) en presencia de Et₃N (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 NPTiO₂ funcionalizadas con TEMPO (NPTiO₂F) fueron filtradas y lavadas exhaustivamente con CH₂Cl₂ y agua desionizada. Finalmente, las NPTiO₂F fueron secadas 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 °C/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 4000-400 cm⁻¹ usando 34 barridos y 4 cm⁻¹ de resolución.

Métodos computacionales. Se usaron diferentes niveles de teoría para obtener resultados específicos: Para el efecto estérico se utilizó método MM+ con la teoría de mecánica molecular y para el caso del cálculo de la energía y optimización se caracterizaron 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 09 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 (NPTiO₂F), el cual involucra un mecanismo de sustitución nucleofílica vía un proceso radicalico

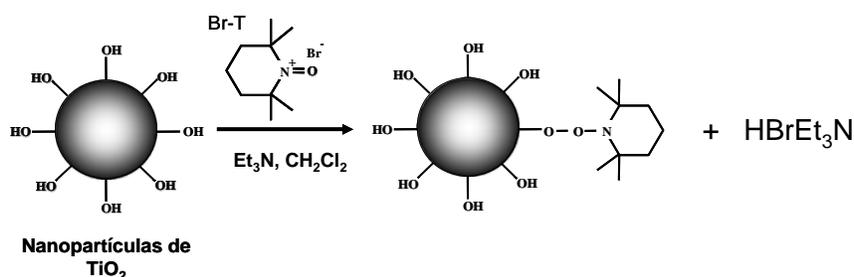


Figura 1. Funcionalización de NPTiO₂ empleando sales de oxoamonio (Br-TEMPO)

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 $-\text{OH}$, 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 (Et₃NHBr).

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 nitroxido

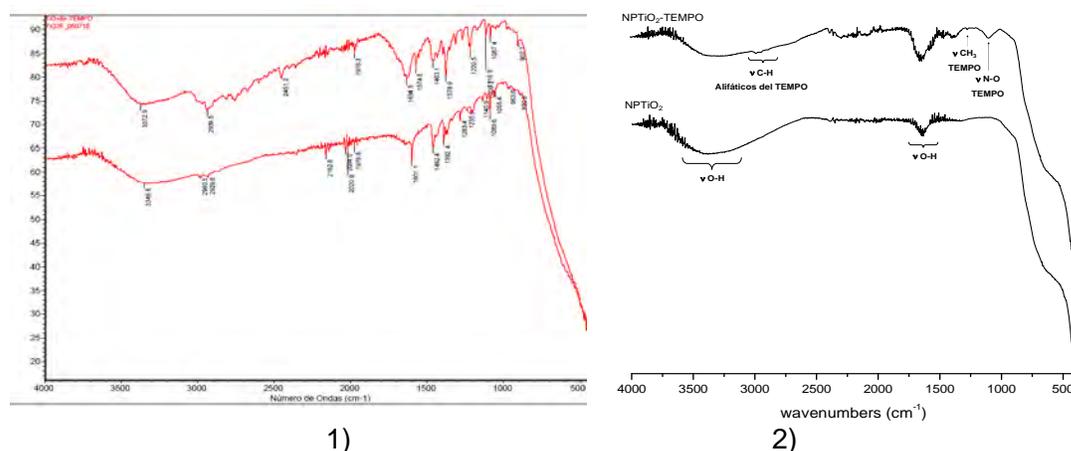


Figura 2. Espectro de FT-IR de: 1) mezcla de nanopartículas NPTiO_2 A) NPTiO_2 mezclada físicamente con TEMPO y B) NPTiO_2 funcionalizadas con TEMPO 2) Nanopartículas de TiO_2 A) NPTiO_2 no modificadas y B) NPTiO_2 funcionalizadas con TEMPO empleando sales de oxoamonio (Br-TEMPO)

Las NPTiO_2 no modificadas, y las modificadas con sal de Br-TEMPO ($\text{NPTiO}_2\text{-F}$) fueron analizadas por FT-IR como muestra la Figura 2. La Figura 2.2B muestra vibraciones características de las NPTiO_2 , la cual exhibe bandas intensas en la región de $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ y $1596\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ correspondiendo a vibraciones de tensión ($\nu_s \text{ OH}$, $\nu_{as} \text{ OH}$) y scissoring ($\delta_s \text{ OH}$) de los hidrógenos intermoleculares del enlace Ti-OH , respectivamente. En la Figura 2B, correspondiente a las nanopartículas funcionalizadas con sales de oxoamonio ($\text{NPTiO}_2\text{-F}$), se observan tres nuevas señales en 2925 cm^{-1} (ν_{as}, CH_2) y 2851 cm^{-1} (ν_s, CH_2), 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 (ν_{as}, CH_3) del TEMPO. Finalmente, alrededor de 1200 cm^{-1} , se puede apreciar una nueva banda de absorción atribuida a las vibraciones asimétricas ($\nu_{as}, \text{N-O}$) del anillo de la piperidina del TEMPO. En la figura 2.1 mostramos espectros FT-IR de 2.1a) nanopartículas de TiO_2 mezcladas físicamente y b) funcionalizadas químicamente, vemos que en el espectro de la muestra de las NPTiO_2 funcionalizadas químicamente con sales de oxoamonio (Br-TEMPO) aparece un pico alrededor de 900 cm^{-1} lo sugiere que es la frecuencia de vibración de un enlace peroxido, ya que en el mecanismo de funcionalización propuesto por nuestro grupo se forma un enlace peroxido entre la NPTiO_2 y el nitroxido.

Estudios teóricos de la formación de grupos peróxido y ruptura de enlace O-O

Con el fin de conocer a detalle el mecanismo de reacción, nos dimos a la tarea de estudiar teóricamente el enlace peroxido que se da entre la superficie de la NPTiO_2 y la sal de oxoamonio (Br-TEMPO), esto es aprovechando la disociación que se genera en la molécula de agua al

contacto con la superficie de las NPTiO_2 en dos diferentes fases Rutil 110, Anatase 101, en nuestro estudio realizamos primeramente una optimización de las estructuras con el fin de encontrar cual de las diferentes orientaciones [ver Figura 4] era las más optima (es decir cual de ellas tenía menor energía de enlace)

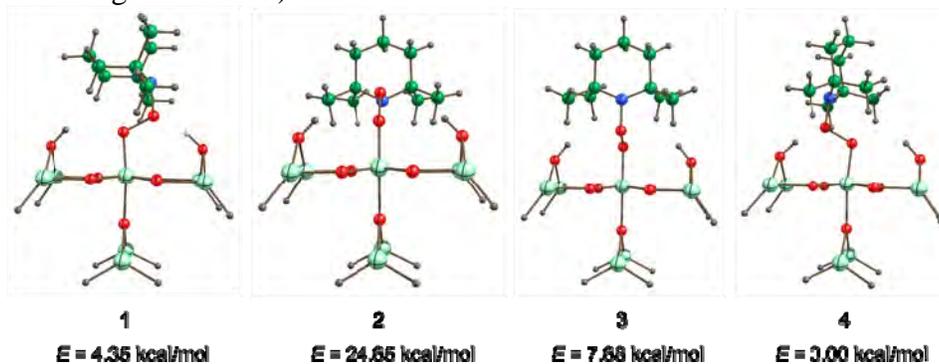


Figura 4. Modos de aproximación del TEMPO a la superficie del TiO_2 calculados con el método B3LYP/6-31G(d). Las energías son relativas.

La estructura más estable es la 4 ($E = 0.0$ kcal/mol), el TEMPO prefiere orientarse de tal manera que los dos oxígenos que forman el grupo peroxido sean estabilizados por interacciones con los hidrógenos presentes en la estructura cristalina del TiO_2 . La Figura 5 muestra a la estructura 4 más estable y su estabilización por puentes de hidrógeno. 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.



Figura 5. Estructura más estable, A) del complejo $\text{NPTiO}_2(\text{Anatase-101})\text{-TEMPO}$. B) del complejo $\text{NPTiO}_2(\text{Rutil-110})\text{-TEMPO}$.

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 en la fase rutilo 110 sugerida por el método electrónico B3LYP/6-31G(d) es de 50.35 kcal/mol. Usando la mismas técnicas y procedimientos se pretende obtener la orientación de menor energía para el TEMPO enlazado sobre la superficie de la NPTiO_2 Anatase de la fase 101 como se muestra en la Figura 5A) Además se realizó un estudio para determinar la cantidad de grupos TEMPO que se puede enlazar covalentemente a la superficie de la nanopartícula de TiO_2 tomando un nanometro cuadrado de la superficies de cada una de las fases de las nanopartículas de rutil 110 y anatase 101 como se muestra en la Figura 5. En esta Figura 5 se muestran las dos superficies de nuestro interes injertando grupos TEMPO y optimizando mediante la teoría

Mecánica molecular con el método MM+, en donde se observa que la cantidad de TEMPO por nanometro cuadrado es de 6 grupos TEMPO por nanometro cuadrado para la fase anatase y de 4 grupos TEMPO por nanometro cuadrado para la fase rutil.

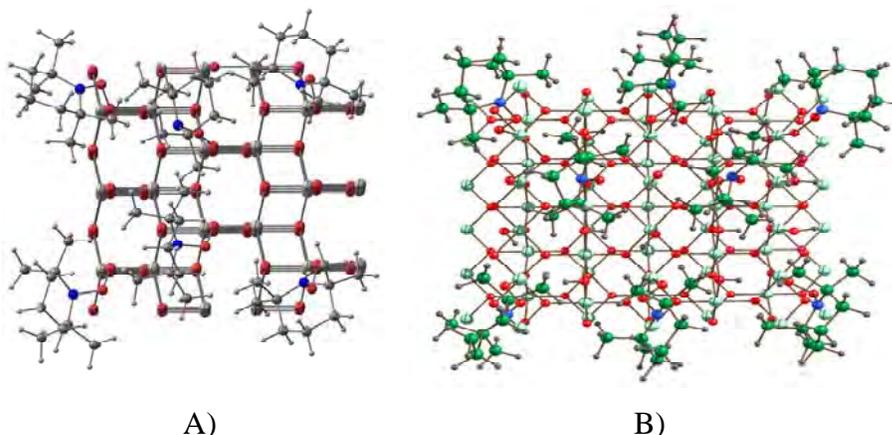


Figura 5. Máxima cantidad de grupos TEMPO injertados sobre la superficie de TiO₂ A) Anatase (101), B) Rutil(110)

Conclusiones.

En resumen, el uso de la química de nitróxidos en particular el uso de sales de oxoamonio (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 (NPTiO₂) con TEMPO empleando sales de Br-TEMPO. Los resultados sugieren que: 1) Las sales de oxoamonio 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) es posible injertar 4 grupos TEMPO por nm² en la fase rutil y 6 grupos TEMPO por nm² en la fase anatase 5) Finalmente, la eficiencia de funcionalización bajo condiciones suaves de reacción estimada fue de un 30%.

Agradecimientos. I. Nieto y J. Bonilla agradecen el financiamiento brindado por CONACYT para realizar esta investigación a través del proyecto de Ciencia Básica 2007-84322.

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

SÍNTESIS DE SILICA MESOPOROSA MCM E HIBRIDACIÓN CON NYLON 6

A. Ramírez-Oliver^{1,2}, J. Gudiño-Rivera^{1,3} y F. Medellín-Rodríguez¹

¹Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. Manuel Nava 6, Zona Universitaria, San Luis Potosí, S.L.P., 78216, México
¹francmr@uaslp.mx; ²ad_oliver_g@hotmail.com; ³javier_gudinor@hotmail.com.

Introducción

El uso de nuevos aditivos para polímeros, como las sílicas mesoporosas, representa la oportunidad de anclar químicamente al sustrato para generar un híbrido. En este estudio, se ha hibridado Nylon 6 con sílica mesoporosa, para determinar su comportamiento de cristalización y fusión, así como su impacto en las propiedades mecánicas. El Nylon 6 es un polímero termoplástico semicristalino, de gran aplicación industrial y los materiales mesoporosos (MCM) proporcionan nuevas oportunidades para la construcción de arquitecturas nanométricas de base sílica diseñadas en el laboratorio. El descubrimiento de la familia MCM fue realizado por investigadores de la Mobil Oil Corporation (Beck J.S. y col., 1992) [1] y uno de los miembros principales de la familia MCM es la fase hexagonal p6mm (MCM-41). La estructura de la sílica MCM-41, consiste de poros cilíndricos unidimensionales organizados en arreglos hexagonales. Debido a la naturaleza del sólido, se podría esperar que el polímero pueda ser mezclado directamente o producido a través de polimerización in situ de monómeros orgánicos dentro de los mesoporos para formar la estructura del nanocompuesto, siendo este el objetivo del presente trabajo.

Sección Experimental

Síntesis de Sílica MCM-41

Para sintetizar la MCM-41, el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) se disuelve en agua, se añade una solución de NaOH y la fuente de sílica, tetraetilortosilicato (TEOS). La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 2 hrs y posteriormente se calienta a 120 °C en un baño de glicerina (Gallis K. y Landry C., 1997) [2]. El tiempo de calentamiento varía de 4 a 96 hrs para obtener un ordenamiento óptimo de la MCM-41. Posterior al proceso de síntesis, el material se somete a estabilización hidrotérmica (Chen L. y col., 1999) [3]. Se procede entonces a la remoción del material orgánico a través de la calcinación del material a 550 °C. Finalmente, siendo el propósito crear una interface sílica-polímero, la superficie de la MCM-41 es funcionalizada con grupos aminopropil. Para esto, la sílica mesoporosa se disuelve en una solución de tolueno y 3-aminopropiltrimetoxysilano (APTMS), la suspensión se mantiene en agitación y es calentada a 110 °C en atmósfera de nitrógeno durante 6 hrs (Yoshitake H. y col., 2002) [4].

Síntesis de Nylon 6 híbrido

La síntesis de los productos híbridos de Nylon 6 se realizó en un reactor de lote de la marca Parr 4520 usando ε-caprolactama y 13 % de ácido aminocaproico como iniciador. La

MCM-41 fue disuelta en el monómero en porcentajes de 1,2 y 5 % en peso a 100 °C por 30 min, antes de iniciar la reacción. Las condiciones de reacción fueron programadas en el reactor y la reacción se realizó usando atmósfera de nitrógeno a 21 psia de presión.

Técnicas Experimentales

Difracción de Rayos-X en Ángulos Amplios (WAXD): se utilizó esta técnica para la caracterización estructural de los materiales mesoporosos y estudios de cristalización isotérmica de los productos híbridos. *Fisisorción de Nitrógeno*: se llevó a cabo con ésta técnica la determinación del área superficial, tamaño de poro y distribución del volumen de poro del material mesoporoso. *Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR)*: en el caso de la sílica, se utilizó esta técnica para la identificación de los grupos funcionales MCM-41-NH₂; mientras que en los productos híbridos, para la determinación del peso molecular en base a la medida de la relación de intensidad entre la vibración de estiramiento del grupo carbonilo (C=O) a 1630 cm⁻¹, presente tanto en el monómero como en el polímero, y la vibración de tijera del grupo amida (C-N-H) presente solo en la cadena polimérica (Vega-Díaz S.M. y col., 2008) [5]. *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*: se utilizó para estudiar las propiedades térmicas de los polímeros híbridos (cristalización isotérmica seguida de fusión). *Tensometría*: se utilizó para llevar a cabo pruebas mecánicas de esfuerzo contra deformación sobre los productos híbridos.

Resultados y Discusión

Los materiales mesoporosos desarrollan una estructura tridimensional ordenada, la sílica MCM-41 muestra tres picos intensos asociados a los órdenes de difracción (100), (110) y (200). En la Figura 1, se observa la evolución de la estructura hexagonal en relación con el tiempo de reacción, cuya relación específica fue con los planos (110), (200) y (210).

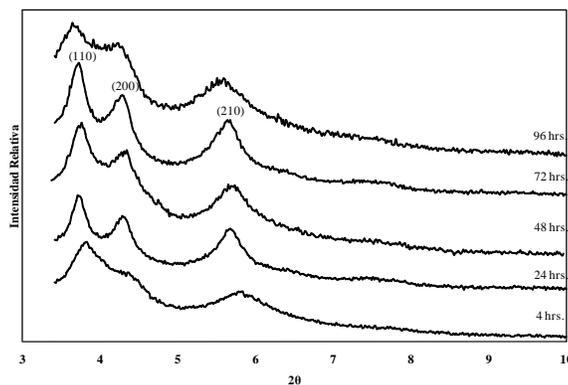


Figura 1.- Patrón de difracción de rayos-X para las muestras de MCM-41 sintetizadas a diferentes tiempos de maduración.

De acuerdo con los resultados anteriores, el tiempo óptimo de maduración para producir materiales MCM-41 fue de 72 hrs, ya que el patrón de difracción mostró un incremento en la intensidad con el tiempo de maduración, indicando un mayor grado de ordenamiento cristalino. La Figura 2 muestra el patrón de difracción completo de la muestra seleccionada.

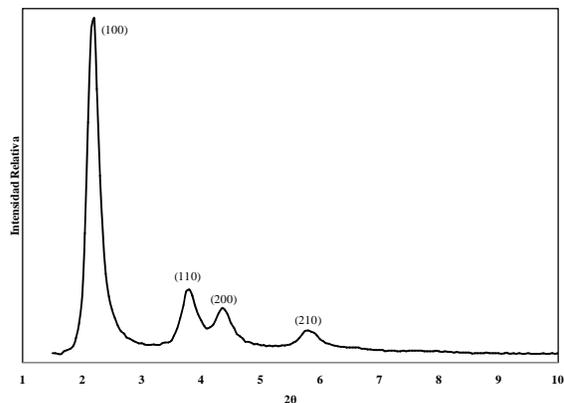


Figura 2.- Patrón de difracción de rayos-X para la muestra de MCM-41 tras 72 hrs de maduración.

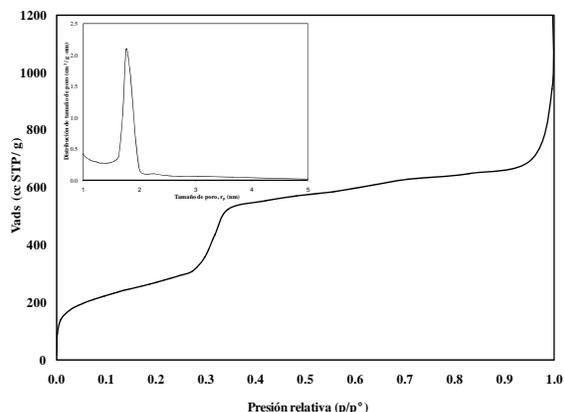


Figura 3.- Isotherma de adsorción de Nitrógeno y distribución de tamaños de poro para la MCM-41.

Se observan los picos de difracción correspondientes a la sílica MCM-41, lo cual confirma la obtención de esta estructura. Una vez que la muestra fue sometida a estabilización hidrotérmica post-síntesis y calcinación, se analizó por medio de fisorción de nitrógeno. La Figura 3 muestra la isoterma de adsorción de nitrógeno. El área superficial corresponde a $S_{BET} = 984.3 \text{ m}^2/\text{g}$ y el volumen total de mesoporo a $V_p = 1.08 \text{ cm}^3/\text{g}$. La curva de distribución de tamaños de poro fue uniforme y exhibió un máximo de radio de poro de 1.764 nm ($d_p = 3.528 \text{ nm}$).

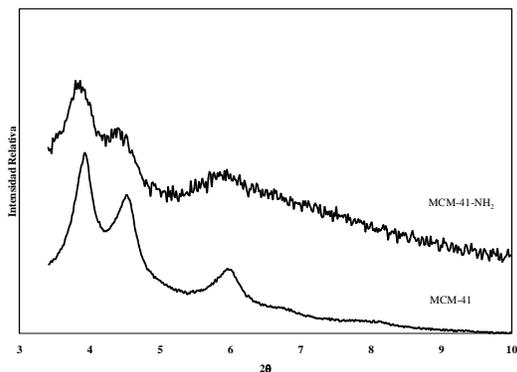


Figura 4.- Patrón de difracción de rayos-X para la muestra de MCM-41-NH₂ en comparación con la MCM-41.

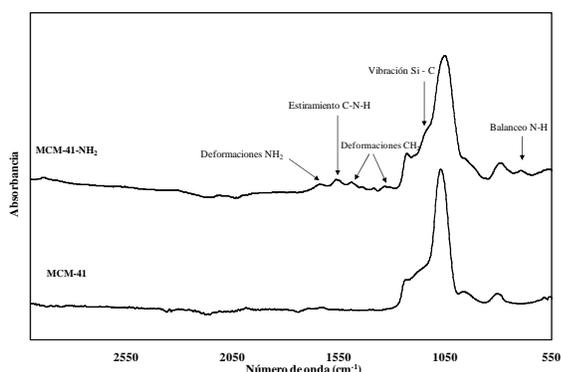


Figura 5.- Espectro de FTIR de la MCM-41-NH₂ y la MCM-41.

Para determinar el efecto de la funcionalización sobre la estructura de la MCM-41, se obtuvo primeramente el patrón de difracción de rayos-X de la muestra funcionalizada, Figura 4, en donde se observa de manera menos definida los picos asignados a la estructura hexagonal. Esto indica que la estructura cristalina es retenida después del tratamiento. La Figura 5 muestra el espectro infrarrojo del producto MCM-41-NH₂, observándose las bandas correspondientes al grupo aminopropil: 1627 cm^{-1} para la vibración NH₂, 1552 cm^{-1} relacionada al estiramiento C-N-H, 1484 y 1326 cm^{-1} para las vibraciones CH₂ y la banda a 1160 cm^{-1} para la vibración Si-C.

Una vez que se obtuvo la sílica MCM-41 con la calidad adecuada, se obtuvieron los productos híbridos. Para ello, inicialmente se obtuvieron los espectros infrarrojos para fines

de identificación, Figura 6, así como para determinar la proporción entre bandas y obtener un estimado del peso molecular (Vega-Díaz S.M. y col., 2008) [5], Tabla 1.

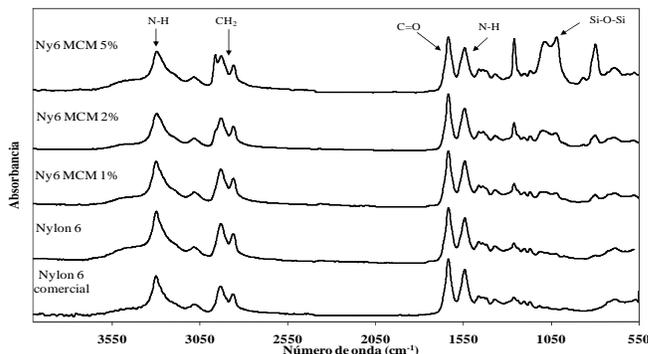


Figura 6.- Espectros de FTIR del homopolímero Nylon 6 comercial, Nylon 6 y Nylon 6 híbrido.

Tabla 1.- Pesos moleculares de Nylon 6 y productos híbridos.

	Mn (g / g-mol)
Nylon 6	15964
Ny 6 MCM 1%	15941
Ny 6 MCM 2%	15830
Ny 6 MCM 5%	15825

De acuerdo a la Figura 6, se observa una alta concordancia entre los patrones del Nylon 6 de referencia y los híbridos, aunque la variación en la proporción de las bandas es relativamente similar. La Tabla 1, indica que el peso molecular de los productos poliméricos no cambia significativamente, aunque disminuye con el aumento en la concentración de sílica mesoporosa. El efecto anterior puede adjudicarse a que la superficie de la sílica contiene grupos NH_2 que actúan como centros activos para el crecimiento de la cadena polimérica, por lo que al aumentar la concentración de sílica se introduce mayor cantidad de centros activos dando lugar a macromoléculas de menor longitud.

La Figura 7 muestra los patrones de difracción de rayos-X del Nylon 6 y los productos híbridos, en donde se observan dos picos cristalinos a 20.0° y 24.1° de 2θ que se relacionan a la fase cristalinas α . No obstante que usualmente los productos híbridos truncan un plano cristalino, este no es el caso de los híbridos de sílica mesoporosa-Nylon 6. La Figura 8 muestra las trazas térmicas DSC de las muestras cristalizadas isotérmicamente a 190°C por 60 min en donde se observa primeramente triple fusión. Los productos híbridos dan lugar también a un desplazamiento de la endoterma II a temperaturas más bajas conforme aumenta la concentración de la sílica mesoporosa muy probablemente debido a la generación de cristales más imperfectos, o de bajo punto de fusión. Por otro lado, la baja magnitud de la endoterma III indica que el peso molecular es alto en todos los casos.

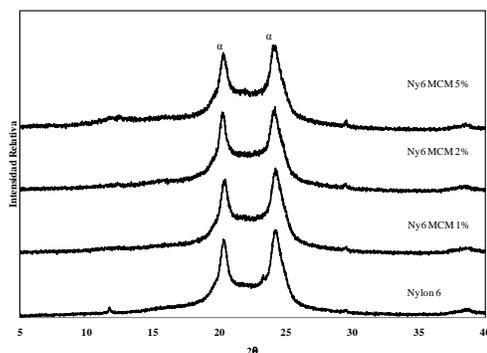


Figura 7.- Patrón de difracción de rayos-X para Nylon 6 e híbridos cristalizados a 190°C por 60 min.

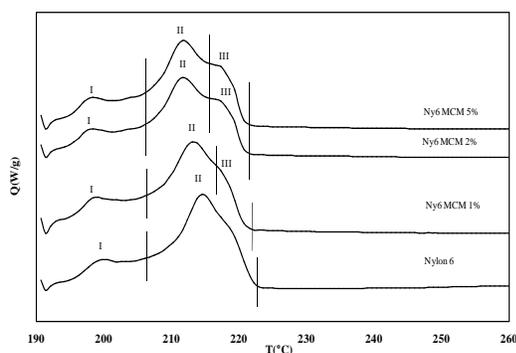


Figura 8.- Fusión de Nylon 6 e híbridos cristalizados isotérmicamente a 190°C por 60 min.

Por último, la adición de partículas rígidas de sílica mesoporosa a la matriz de Nylon 6, resultó en un incremento en el módulo de Young.

Tabla 2.- Módulos de Young, esfuerzo a la cedencia y esfuerzo a la ruptura para las películas de los productos híbridos.

Muestra	Módulo de Young	Desviación estándar	Esfuerzo a la cedencia	Esfuerzo a la Ruptura
	(MPa)		(Mpa)	(Mpa)
Nylon 6	613	± 1.8	11	22
Ny6 MCM 1%	641	± 3.3	10	20
Ny6 MCM 2%	644	± 1.5	11	19
Ny6 MCM 5%	783	± 1.0	10	15

Conclusiones

Se obtuvo un material mesoporoso MCM-41, con una elevada área superficial y tamaño de poro dentro del rango de los mesoporos. La funcionalización de la MCM-41 proporcionó una importante ventaja, ya que el grupo aminopropil actúa como interface entre el material orgánico y el polímero, haciendo la función de compatibilizante químico.

En relación al Nylon 6 híbrido, este se obtuvo a través de polimerización *in situ* con diferentes concentraciones de sílica mesoporosa. El incremento en la concentración de MCM-41 no dio lugar a grandes cambios en el peso molecular.

Se determinó fusión múltiple de los productos de reacción híbridos los cuales, al igual que el Nylon 6 de referencia, mostraron tres endotermas de fusión. El comportamiento térmico de los productos de reacción indicó una evolución compleja y en general una generación de cristales imperfectos con el aumento en la concentración de sílica.

Los productos híbridos mostraron incremento en el módulo de Young. Este efecto se asigna a que las cadenas moleculares del polímero se encuentran enlazadas a partículas rígidas, lo que impide la deformación del producto plástico.

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado con el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) bajo la beca número 203651 y el proyecto SEP-CONACYT “Aditivos Nanométricos de Bases Zeolítica y Sílica para la Síntesis de Nuevos Polímeros Nanoestructurados” número 57070. Se agradece también el apoyo del CA36; Ingeniería de Procesos a través de fondos PIFI.

Bibliografía

1. J.S. Beck; J.C. Vartuli; W.J. Roth; M.E. Leonowicz; C.T. Kresge; K.D. Schmitt; C.T. Chu; D.H. Olson; E.W. Sheppard; S.B. McCullen; J.B. Higgins; J.L. Schlenker; *J. Am. Chem. Soc.* 1992, *114*, 10834.
2. K. Gallis; C. Landry; *Chem. Mater* 1997, *9*, 2035.
3. L. Chen; T. Horiuchi; T. Mori; K. Maeda; *J. Phys. Chem. B* 1999, *103*, 1216.
4. H. Yoshitake; T. Yokoi; T. Tatsumi; *Chem. Mater* 2002, *14*, 4603.
5. S.M. Vega-Díaz; F.J. Medellín-Rodríguez; S. Sánchez-Valdés; B.E. Handy; J.M. Mata-Padilla; O. Dávalos-Montoya; *The Open Macromolecules Journal* 2008, *2*, 25.

CARACTERIZACIÓN POR AFM DE CAPAS DELGADAS DE COPOLÍMEROS EN BLOQUE DE POLI(N-ISOPROPILACRILAMIDA) Y (MET)ACRILATOS

A. Vega-Ríos¹, A. Zizumbo-López¹, A. Licea-Claverie^{1*} 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 bloque lineales de tipo AB, donde A y B están enlazados covalentemente, forman morfologías complejas en el estado sólido en función de su composición y peso molecular. La mayoría de estos polímeros, normalmente con pesos moleculares de 20K a 200K g mol⁻¹, muestra los tamaños de dominio 10 a 80 nm, lo que representa emocionantes nuevos nano-materiales. En este trabajo se utilizó el método de polimerización viviente secuencial RAFT (polimerización radicalica controlada por transferencia de cadena reversible de adición-fragmentación) para preparar una serie de copolímeros en dibloques conteniendo un bloque sensible a la temperatura de poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm). Se sintetizaron tres series de copolímeros en dibloque siendo PNIPAAm el primer bloque y poli(metacrilato de metilo) (PMMA), un polímero hidrofóbico-cristalino, ó poli(acrilato de n-hexilo) (PHA), un polímero hidrofóbico-viscoelástico; ó poli(metacrilato de 2-hidroxietilo), un polímero hidrofílico, el segundo bloque respectivamente. Diferentes métodos de envejecimiento fueron probados para mejorar la regularidad de nano-dominios formados por auto-ensamblaje en estado sólido; entre ellos se encuentran el tratamiento con vapor de solventes específicos y el envejecimiento térmico, aplicados a capas de los polímeros depositados por spin-coating a distintas velocidades sobre vidrio limpio. Las nanoestructuras formadas fueron estudiadas por microscopía de fuerza atómica (AFM). La selección del tipo de solvente y tiempo de tratamiento es fundamental para mejorar el orden que se obtiene directamente del spin-coating. El tratamiento térmico prolongado provocó la formación de nanocubos en algunos copolímeros en dibloque, los cuales no eran de esperarse en un estado termodinámico de equilibrio clásico.

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 factores, 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 para 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 domina a la energía libre de mezclado. 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.

Sección Experimental

Copolímeros en dibloque

La síntesis de los copolímeros en dibloque se realizó por la polimerización RAFT empleando la técnica de adición secuencial de monómeros. Las polimerizaciones se realizaron en ampolletas. La síntesis de macro-CTA's se llevó a cabo a partir de disolver el monómero, CTA e iniciador en 1,4-dioxano. Las soluciones fueron desgasificadas con gas inerte en tres ciclos en hielo seco-acetona y a presión reducida. Las ampolletas fueron selladas a presión reducida y polimerizadas a una temperatura de 70 °C. Los homopolímeros obtenidos fueron purificados con repetidas procesos de precipitación-solución y secados a presión reducida por 24 horas. 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 (I), respectivamente. 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 e iniciador. La copolimerización procedió de la misma manera que la polimerización del macro-CTA.

Métodos de caracterización

Los homopolímeros y copolímeros en dibloque se caracterizaron por cromatografía de permeación en gel (GPC), termogravimetría (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y dispersión de luz estática.

Spin Coating

El depósito de capas delgadas de copolímeros en dibloque sobre substrato de SiO₂ se realizó sobre vidrio limpio. La concentración de la solución del copolímero en dibloque se utilizó en un intervalo de 0.1-5.0 % en peso, utilizando los siguientes solventes en las diluciones: tetrahidrofurano y 1,4-dioxano. La velocidad de depositación utilizada fue en un intervalo de 1000 a 8500 rpm. La capa delgada fue analizada por microscopia de fuerza atómica.

Tratamiento térmico

Los copolímeros en dibloques se trataron térmicamente por encima de la T_g de su bloque de mayor temperatura de transición vítrea a presión reducida (10 Torr) y en atmósfera de N₂ a diferentes tiempos: 24 h, 96 h, 264 h y 340 h.

Resultados y Discusión

Las principales técnicas para la síntesis de copolímeros en bloque se pueden clasificar en: (a) polimerización viviente con adición secuencial de monómeros y (b) reacciones de acoplamiento de dos cadenas que en su extremo se encuentran funcionalizadas. Para el primer caso se han utilizado polimerización iónica, polimerización radicalica viviente/controlada y otros métodos (polimerización por apertura de anillo).⁵ Este primer método es el más ampliamente utilizado para la síntesis de los copolímeros en dibloque AB. Una consideración esencial para el empleo acertado de esta técnica es el orden de la adición del monómero. La cadena viva de la polimerización del primer monómero debe poder iniciar eficientemente la polimerización del segundo monómero.

El procedimiento general para la síntesis de copolímeros en dibloque por la técnica RAFT se presenta en el esquema 1. En la Tabla 1 se observan los copolímeros en bloque sintetizados por esta técnica en este trabajo.

Tabla 1. Síntesis de copolímeros en dibloque.

Macro-CTA's	M_nGPC⁴ g/mol	Segundo Bloque	Conv.¹ %	M_nTEÓRICO² g/mol	M_nGPC³ g/mol	M_w/M_n
MMA	50,650	NIPAAm	81	64,200	58,550	1.04
MMA	37,020	NIPAAm	59.5	52,200	50,690	1.14
MMA	43,930	NIPAAm	58	54,500	47,800	1.15
NIPAAm	30,890	MMA	64	72,000	75,700	1.45
NIPAAm	33,670	MMA	64	71,500	77,800	1.34
NIPAAm	40,710	MMA	52	69,200	66,100	1.49
NIPAAm	45,190	MMA	59	89,200	83,910	1.47
HA	9,909	NIPAAm	79	34,900	40,100	1.20
HA	16,510	NIPAAm	80	30,000	29,400	1.19
HA	16,580	NIPAAm	70	20,500	19,500	1.19
NIPAAm	24,830	HA	55	49,000	30,980	1.53
NIPAAm	24,000	HA	67	64,200	90,000	1.57
NIPAAm	10,780	HA	49	24,600	31,000	1.23
NIPAAm	31,590	HA	62	48,000	52,000	1.26
HEMA	26,180	NIPAAm	59	39,500	37,400	1.20

1. Conversión obtenida gravimétricamente.

2.
$$Mn_{Teórico} = \frac{[M_0](M_{mon})(Conv.)}{[CTA_0]} + Mn_{GPC(Macro-CTA)}, \quad M_{mon} = \text{peso del monómero.}$$

3. Dn/dc de PNIPAAm-*b*-PMMA= 0.090 mL/g (fase móvil THF), dn/dc de PNIPAAm-*b*-PHA= 0.079 mL/g (fase móvil THF) y dn/dc de PNIPAAm-*b*-PHEMA= 0.0755 mL/g (fase móvil DMF).

4. Dn/dc PNIPAAm 0.093 mL/g (THF) y 0.075 mL/g (DMF), dn/dc PMMA 0.088 mL/g (THF), dn/dc PHA 0.066 mL/g (THF) y dn/dc PHEMA 0.076 mL/g (DMF).

El ordenamiento por temperatura se llevó a cabo por encima de la transición vítrea (T_g) de los copolímeros en dibloque y debajo de la temperatura de descomposición inicial del copolímero en dibloque. En el análisis de calorimetría (DSC) se desprende que el copolímero en dibloque poli(metacrilato de metilo-*b*-*N*-isopropilacrilamida) muestra una T_g para el primer bloque (poli(metacrilato de metilo)) a los 123 °C y una segunda T_g para el bloque de poli(*N*-isopropilacrilamida) a 134 °C. Los copolímeros en dibloque poli(*N*-

isopropilacrilamida-*b*-acrilato de *n*-hexilo) registran una sola T_g a los 139 °C ya que la T_g del bloque de poli(acrilato de *n*-hexilo) se reporta a temperaturas menores al intervalo de medición del equipo utilizado (cerca a -50 °C).

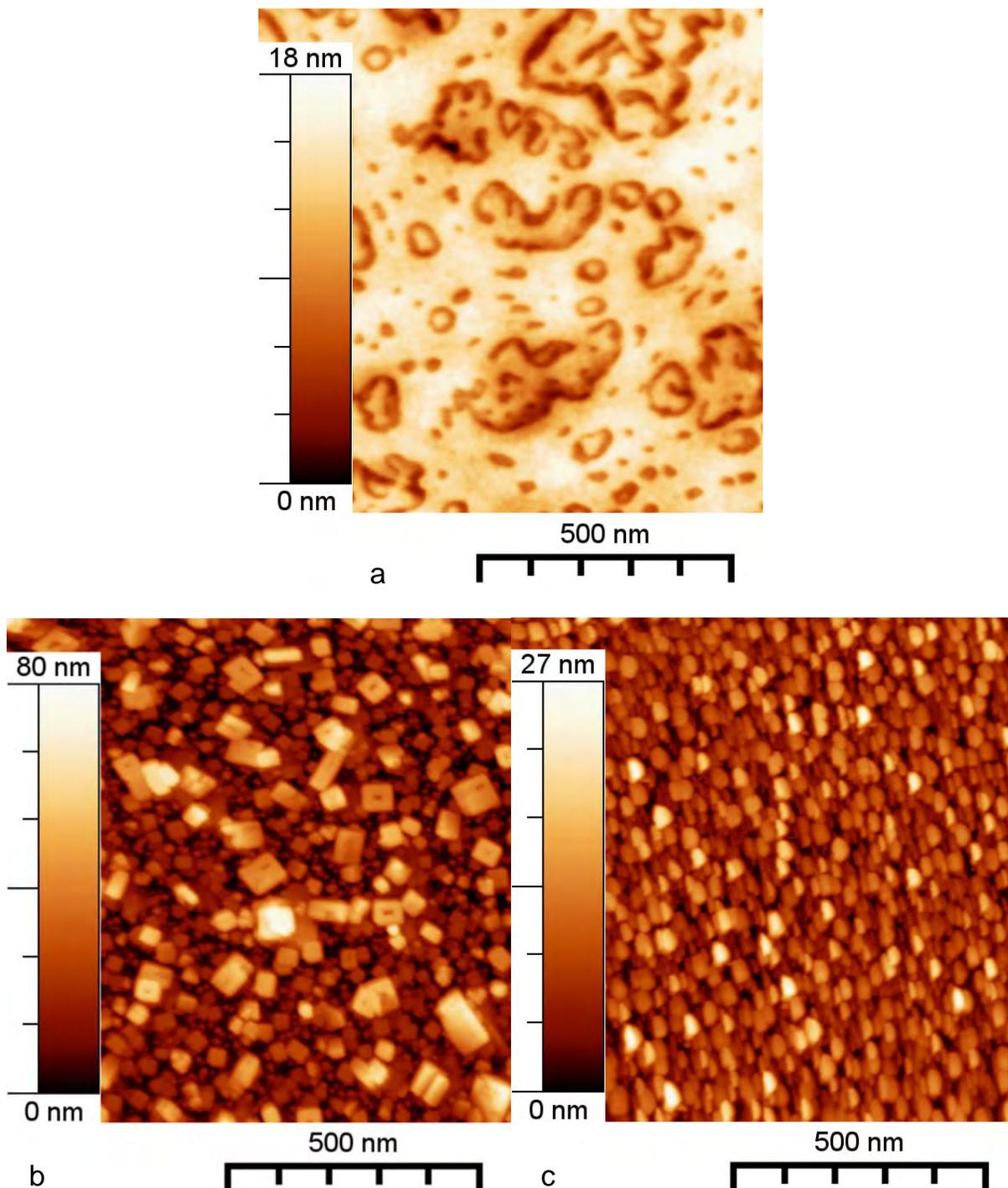


Figura 1. Imágenes de topografía por AFM en modo intermitente de una capa del copolímero en dibloque de PHA-*b*-PNIPAAm: a) Directamente del Spin coating, b) Después de tratamiento térmico a 175 °C (10 torr) y c) Después de tratamiento térmico a 150 °C (10 torr).

El copolímero en bloque de poli(metacrilato 2-hidroxietilo-*b*-*N*-isopropilacrilamida), se observó una T_g para el poli(metacrilato 2-hidroxietilo) de 86 °C y 136 °C para la poli(*N*-isopropilacrilamida). El análisis termogravimétrico de los copolímeros en dibloques de poli(*N*-isopropilacrilamida-*b*-metacrilato de metilo), poli(*N*-isopropilacrilamida-*b*-acrilato de *n*-hexilo) y poli(metacrilato 2-hidroxietilo-*b*-*N*-isopropilacrilamida), en todos los casos mostraron que la temperatura de descomposición inicial es superior a los 200 °C. Con estos resultados se fijaron como intervalo de temperatura para tratamiento térmico de 150 hasta 180 °C.

En la Figura 1a se observa una capa delgada de poli(NIPAAm-*b*-HA) de un peso molecular $M_n=30,000$ g/mol con $f_{\text{NIPAAm}}=0.35$ generada mediante spin coating a 5000 rpm y una concentración de 1 % en peso en 1,4-dioxano como solvente; la imagen de topografía adquirida con un microscopio de fuerza atómica (AFM) en modo intermitente se obtuvo así como salió la muestra del spin-coating, previo secado medioambiental. El tratamiento de la capa delgada se llevó a cabo a 175 °C por 96 h a 10 torr. La Figura 2b muestra imagen de topografía por AFM modo intermitente y se observan cubos de aproximadamente 100 nm, pero al ordenar la capa delgada a 150 °C a 10 torr por 5 h, se observan cubos más pequeños (Figura 2c). En el caso de los copolímeros de poli(NIPAAm-*b*-MMA) se probaron distintas composiciones del copolímero y diversos tratamientos térmicos sin lograr obtener un orden específico reproducible. Finalmente el caso del copolímero poli(NIPAAm-*b*-HEMA) aun se encuentra en proceso de análisis.

Conclusiones

Los copolímeros en dibloques poli(NIPAAm-*b*-MMA), poli(NIPAAm-*b*-HA) y poli(NIPAAm-*b*-HEMA) fueron sintetizados usando la técnica RAFT por método de polimerización viviente secuencial. El tratamiento térmico a 175 °C por hasta 340 h a 10 torr mejoró el ordenamiento de los sistemas, sin embargo el método de tratamiento debe ser ajustado para una ordenación completa de cada copolímeros en dibloque. En el caso de spin coating directo no se encontraron condiciones para obtener un ordenamiento específico solamente por éste método.

Agradecimientos

Al CONACYT por el financiamiento otorgado 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; *Macromolecules* **1994**, 27, 6761 and *Macromolecules* **1994**, 27, 7157.
3. Leibler, L., *Macromolecules* **1981**, 13, 1602.
4. Hamley, I. W., *Block Copolymers, EPST*, **2005**, 1, 457.
5. Hillmyer, M. Block copolymer synthesis. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1999**, 4, 559–564.

OPTIMIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS Y DE CONDUCTIVIDAD IÓNICA EN NANOCOMPOSITOS ELECTROLITOS

J. Cardoso Martínez¹; V. Sánchez Valdez¹ y G. Vázquez Huerta²

¹Departamento de Física, CBI, Universidad Autónoma Metropolitana- I, Apartado Postal 55-534, México, D.F. 09340, México.- jcam@xanum.uam.mx. Tel: (5) 58044625 . Fax: (5) 58044626 and 58044610 e-mail VSV:

vds_viri@yahoo.com.mx; ²Departamento de Química, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN-gervazkez@gmail.com

Resumen – Los nanocompositos formados por polímeros y arcillas de silicatos del tipo montmorilonita (MMT) han encontrado una amplia variedad de aplicaciones debido al mejoramiento en sus propiedades mecánicas, térmicas y de barrera. La montmorilonita tipo smectico, es un mineral hidratado de alúmina y silicato cuyas lamelas son construidas de capas de alúmina octaédrica conformadas entre dos capas de silicato. Este arreglo presenta una carga negativa en la superficie de la lamela, la cual absorbe cationes tales como iones sodio. La alta hidrofobicidad de las lamelas de la MMT puede tener ventaja al intercalar a un polímero catiónico, ya que existen interacciones iónicas entre ambos, las cuales ayudarían a mejorar la dispersión entre estos sistemas, auxiliado con la modificación de la arcilla con surfactantes de cadena larga. En este trabajo se presenta la optimización en las propiedades térmicas y de conductividad de polímeros catiónicos derivados del cloruro de N,N dimetilamonioetilmetacrilato con arcillas funcionalizadas con un surfactante anfótero en concentraciones del 1 al 15% en peso. La Tg varía de 151 °C para el polímero protonado (PH) a 163 °C del nanocomposito con 3% de arcilla funcionalizada. La temperatura de descomposición del 10% T_{d10%} del material cambió de 288 °C a 297°C a la mayor concentración de arcilla. Las propiedades de conductividad iónica se decrementan conforme aumenta la concentración de arcilla en el nanocomposito. Los difractogramas de RX muestran una morfología predominante de exfoliación, que concuerda con los resultados del incremento en la Tg y disminución en las propiedades de conducción.

Introducción

El amplio desarrollo de los polímeros electrolitos sólidos se debe a sus diversas aplicaciones electroquímicas. Un área promisoría es la de baterías de alta energía en estado sólido. Los requerimientos para estos materiales son: una alta conductividad iónica, 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. Los nanocompositos formados por polímeros y arcillas de silicatos del tipo montmorilonita (MMT) han encontrado una amplia variedad de aplicaciones debido al mejoramiento en sus propiedades mecánicas, térmicas y de barrera [2]. La alta hidrofobicidad de las lamelas de la MMT puede tener ventaja al intercalar a un polímero iónico, ya que existen interacciones iónicas entre ambos, las cuales ayudarían a mejorar la dispersión entre estos sistemas, auxiliado con la modificación de la arcilla con surfactantes de cadena larga. En este trabajo se reporta la síntesis, microestructura, propiedades térmicas y propiedades eléctricas de un polímero electrolito tipo metacrílico y sus nanocompositos formados con arcillas tipo montmorilonita funcionalizada (MMTF) para determinar las formulaciones óptimas para su posible uso como polímeros electrolitos.

Sección Experimental

Síntesis del polímero base (P) y del polímero protonado (PH)

El monómero 2,2-dimetilaminoetilmetacrilato, (Aldrich, con una pureza del 98%) fue purificado por destilación al vacío a una presión de: 85 mmHg. La polimerización se realizó con una relación de $[M]/[I]$ de 500/1 en mol, con AIBN como iniciador, a una temperatura de 70 °C, con agitación continua durante 20 horas. Se disolvió el polímero en en benceno y se precipitó en hexano frío. El producto resultante se dejó secar durante 24 h a 50 °C. Posteriormente, se protonó con una solución de 1.0 M de HCl en relación molar de 1:1 de unidades monoméricas. Se dejó agitar durante 72 h, se precipitó en etanol y se secó a 50 °C durante 24h.

Preparación de la arcilla funcionalizada (MMTSB)

En un litro de agua caliente (80°C) se adicionó 8.05 g de la sal interna del hidróxido de dodecildimetil(3-sulfo-propil)amonio, ($C_{12}SB$), 10 g de montmorilonita (MMT) y 2.4 mL de HCl concentrado. La mezcla se mantiene a temperatura constante durante 1 h y con agitación 24 horas. Se deja secar a vacío a 70 °C.

Preparación de los nanocompositos

Se prepararon los nanocompositos disolviendo en agua destilada caliente 4 g del polímero protonado y adicionándole 15 mL de una dispersión en agua caliente con 1, 3, 5, 10 o 15 % w/w de arcilla funcionalizada. Se dejaron agitando durante 48 h y posteriormente se secaron a 50 °C durante 48 h.

Caracterización de los materiales sintetizados y los nanocompositos

Se obtuvieron los espectros de FTIR del P y PH en forma de película, en un equipo Spectrum GT de Perkin Elmer con una resolución de 2 cm^{-1} . Las propiedades térmicas se obtuvieron en un Calorímetro Diferencial de Barrido modulado MDSC (TA) unido al microprocesador Thermal Analyzer 2100 a una velocidad de calentamiento de $5\text{ °C}/\text{min}$, con una amplitud de $\pm 0.5\text{ °C}$ y un periodo de 40 s, con un flujo de N_2 de $50\text{ mL}/\text{min}$ en el intervalo de 30 a 180 °C : El TGA (Thermogravimetric Analyzer Pyris 1, Perkin Elmer) fue realizado en el intervalo de $50\text{-}800\text{ °C}$ con un flujo de N_2 de $50\text{ mL}/\text{min}$. Las propiedades eléctricas se determinaron con un potencióstato/galvanostato Parstat 2273 en una celda herméticamente cerrada y en vacío. Las muestras fueron colocadas entre dos electrodos de acero inoxidable dentro de la celda. El intervalo de frecuencias utilizado es de 1 MHz a 100 MHz , la amplitud de la perturbación es de 10 mV , en vacío y en el intervalo de $25\text{-}80\text{ °C}$.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestran las estructuras químicas del polímero base (P) y del protonado (PH). Sus espectros de FTIR son mostrados en la Figura 2, en donde se señala las bandas características de cada una de las estructuras propuestas.

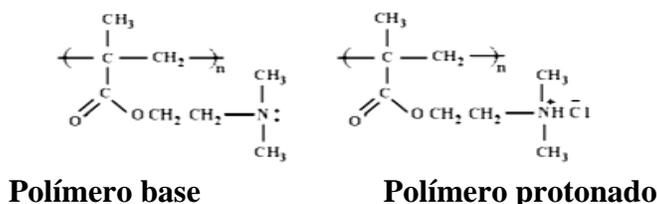


Figura 1. Estructuras del polímero base (P) y del polímero protonado (PH)

En la Tabla I se muestran los resultados de la caracterización térmica de los materiales. Todos son higroscópicos con valores entre el 12 al 17% de contenido de agua (% H₂O) obtenidos por Termogravimetría.

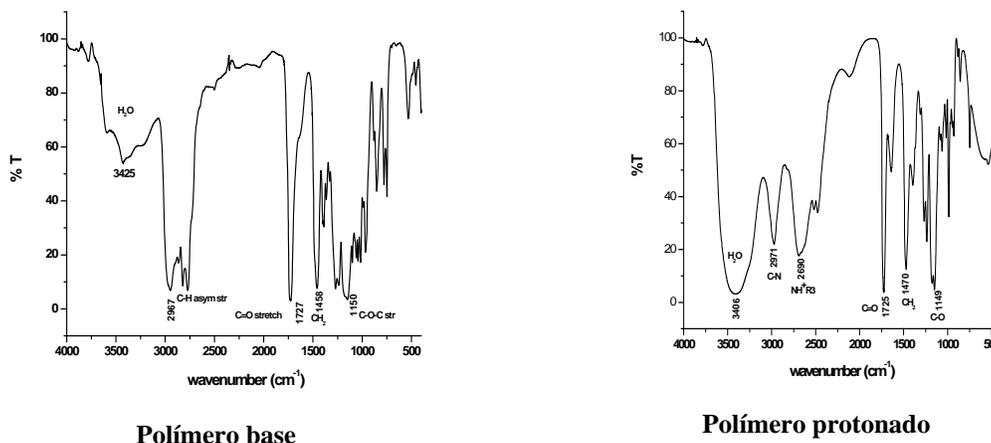


Figura 2. Espectros de FTIR del polímero base y del polímero protonado

Tabla I. Propiedades térmicas de los materiales obtenidos en este trabajo

Muestra	%w de MMT	% H ₂ O	T _g (°C)	Td _{10%} (°C)	%peso a 800°C
P	--	16	32	173	-
PH	--	13	159	289	0
MMTSB	---	8	---	323	47
PH/1MMTSB	1	13	162	281	1
PH/3MMTSB	3	17	163	284	3
PH/5MMTSB	5	16	160	290	5
PH/10MMTSB	10	16	155	289	9
PH/15MMTSB	15	12	152	285	11

El 40% en peso de la arcilla funcionalizada (MMTSB) corresponde al contenido de surfactante. La T_g del polímero protonado (PH) con respecto al polímero base (P) cambió por 123 °C, debido a las fuertes interacciones iónicas que rigidizan al polímero. La T_g de los nanocompositos aumenta ~3 °C para los nanocomposito PH/1MMTSB y PH/3MMTSB; a mayores concentraciones de arcilla los valores de la T_g disminuyen. La interacción de las cadenas poliméricas intercaladas o exfoliadas en el MMT reduce la movilidad de las macromoléculas por lo cual al T_g puede aumentar de acuerdo a resultados de Guo et al. [3]. A concentraciones altas de MMTSB la T_g de los nanocompositos muestra un ligero decremento en la agregación del MMTSB en el composito. La temperatura de descomposición al 10% del material (Td_{10%}) tiene poca variación de los nanocompositos comparado con el PH. El peso residual a 800 °C es proporcional al contenido de arcilla de los nanocompositos, excepto al 15 %, con un valor de solo el 11 %. En la Tabla 2 se muestran los resultados de la caracterización morfológica utilizando RX. Se hace énfasis en la señal correspondiente a d₀₀₁. La funcionalización de la MMT con el surfactante cambia la distancia de las galerías en 8 Å, indicando una intercalación efectiva. Los difractogramas de RX muestran como una morfología predominante a la exfoliación .

La Figura 3 muestra los resultados de la caracterización por impedancia del electrolito polimérico sólido (EPS) con diferentes cantidades de MMTSB, en función de la temperatura.

Tabla 2. Espaciamentos basal en los nanocompositos obtenido por WAXS

Muestra	2θ	d ₀₀₁ (XRD)(Å)	Estructura preferencial
MMT	7.28	12.4	Espaciamento basal galeria
MMTSB	4.18	21.6	Intercalación surfactante
PH/1MMTSB	3.13 (hombro)	35.3	exfoliación
PH/3MMTSB	3.3 (hombro)-	26.8-	exfoliación-
PH/5MMTSB	2.9(hombro)	30.35	exfoliación
PH/10MMTSB	2.64 (hombro)	33.51	exfoliación
PH/15MMTSB	2.45 ((hombro)	36.05	exfoliación

El diagrama 3A,i, correspondiente al espectro de PH/1MMTF 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 en altas frecuencias, comienza a desaparecer (figuras 3A,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 a frecuencias de intermedias a bajas, corresponde a las propiedades de la interface PMBS4/electrodo de acero inoxidable [4]. El comportamiento de los EPS con diferentes cantidades de arcilla es similar en todos los casos (figuras 3A, 3B y 3C). Con el fin de obtener información cuantitativa de los espectros se utilizó el circuito de la figura 3D, el ajuste se realizó utilizando el programa Boukamp [5]. Con este programa se obtuvieron los valores de los elementos de circuito de la figura 1D, sin embargo, en este trabajo, solo se presentan los valores de R_b relacionados con la conductividad (σ) del EPS mediante la ecuación: $\sigma = \frac{l}{AR_b}$, donde: *l* es el espesor y *A* el área geométrica del EPS.

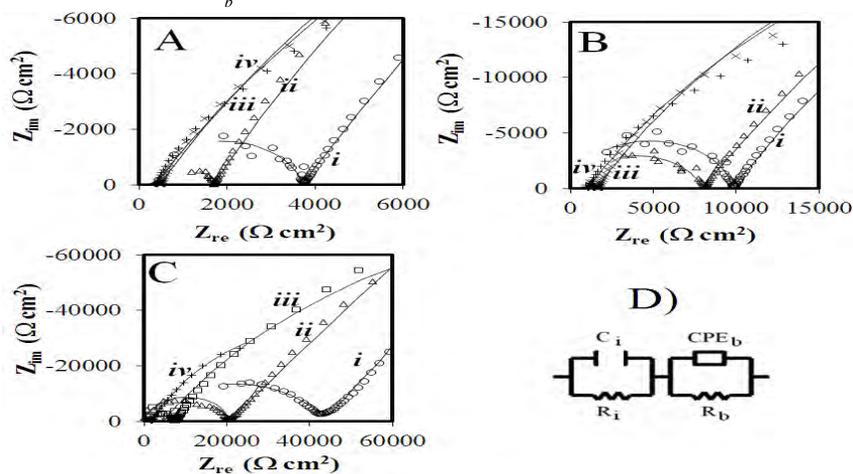


Figura 3: Diagramas de Cole-Cole a diferentes temperaturas de: A) PH/1MMTSB; B) PH/5MMTSB y C) PH/10MMTSB.. i) 25°C, ii) 40°C, iii) 60°C y iv) 80°C. Las líneas continuas corresponden a los espectros calculados utilizando el circuito eléctrico equivalente de la figura D. Donde: R_b representa la resistencia del electrolito polimérico sólido (EPS), R_i es la resistencia de la interface EPS/electrodo de acero inoxidable. La impedancia del CPE_b se define como: $Z_{CPE_b} = 1/[(j\omega)^{n_b}Q_b]$, donde: *j* es el número imaginario, ω es la frecuencia angular, *n_b* toma en cuenta la porosidad y rugosidad del EPS, Q_b esta asociada a la capacitancia del EPS y C_i a la capacitancia del espacio de carga del electrodo de acero inoxidable.

En la figura 4 se muestran los valores del logaritmo de la conductividad como función del inverso de la temperatura absoluta. La conductividad iónica presenta un comportamiento aproximadamente lineal relacionado con un comportamiento tipo Arrhenius. Los valores de

conductividad del EPS a 25°C fueron: 2.8×10^{-5} S/cm, 1.1×10^{-5} S/cm, 2.5×10^{-6} S/cm para PH/1MMTSB, PH/5MMTSB y PH/10MMTF, respectivamente. Esto significa que al agregar un mayor porcentaje de MMTF el valor de la conductividad disminuye, aunque el aumento de un mayor porcentaje de MMTF mejora las características de dureza en la muestra. Los altos valores de conductividad en los EPS puede ser debida a la presencia de varios iones móviles (i.e. H^+ , Na^+ y quizá algunas impurezas en pequeñas cantidades).

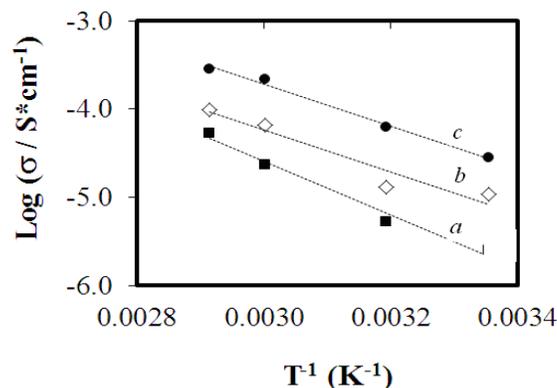


Figura 4. Grafica de Arrhenius de: a) PH/1MMTSB, b) PH/5MMTSB y c) PH/10MMTSB.

Conclusiones

Se obtuvieron muestras de electrolito polimérico sólido (EPS) con diferentes cantidades de MMTSB, el EPS es del tipo metacrílico y sus nanocompositos formados con arcillas tipo montmorilonita funcionalizada (MMTSB). La T_g de los nanocompositos aumenta ~ 3 °C para los nanocomposito PH/1MMTSB y PH/3MMTSB; a mayores concentraciones de arcilla los valores de la T_g disminuyen. A concentraciones altas de MMTSB la T_g de los nanocompositos muestra un ligero decremento debido a la agregación del MMTSB en el composito. Utilizando un circuito eléctrico apropiado se realizó el ajuste de los diagramas experimentales, mediante el programa Boukamp, con lo que se obtuvieron los valores de R_b relacionados con la conductividad (σ) del EPS. La conductividad iónica presenta un comportamiento cuasilíneo tipo Arrhenius. Los valores de conductividad del EPS a 25°C fueron: 2.8×10^{-5} S/cm, 1.1×10^{-5} S/cm, 2.5×10^{-6} S/cm para PH/1MMTSB, PH/5MMTSB y PH/10MMTSB, respectivamente y están afectados por la morfología que presentan los nanocompositos con tendencia a la exfoliación inducida por el surfactante sulfobetáico.

Agradecimientos

A CONACYT por el apoyo a través del proyecto CB-2006-1-60686. GVH agradece al ICYTDF por el apoyo financiero a través de la beca de postdoctorado.

Referencias

1. F. Croce, S. Panero, S. Passerini, b. Scrosati, *Electrochem. Acta* **1994**, 39, 255.
2. J. Przyluski, M. Siekierski, W. Wieczorek. *Electrochim.Acta*, **1995**, 40, 2101.
3. B. Guo, X. Ouyang, C. Cai, D Jia. *J Polym Sci: Part B: Polym Phys* **2004**;4, :1192.
4. J. Cardoso, O. Soria, G. Vázquez, O. Solorza, I. González. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114,14261.
5. B. A. Boukamp, *Solid State Ionics* **1986**, 20, 31.

MATERIALES COMPUESTOS E INGENIERÍA DE POLÍMEROS

SÍNTESIS DE RESINAS POLIÉSTER REFORZADAS CON CELULOSA A PARTIR DE PET Y MADERA DEGRADADOS QUÍMICAMENTE.

M.G. Sánchez-Anguiano¹, S. Requejo-Leal¹, N. Pérez-Rodríguez¹, A. Rosales-Jasso², H. Maldonado-Textle²

¹Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León_Ave. Pedro de Alba S/N Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L., ¹magsa73@yahoo.com.mx; ¹salvador0076@hotmail.com; ¹nperez_98@yahoo.com; ²arosales@ciga.mx; ²hmaldona@ciga.mx.

Resumen

La idea principal del presente trabajo consiste en obtener celulosa y derivados partiendo de la degradación química de madera en forma de aserrín, bajo condiciones de reacción que involucren la obtención de estos componentes al degradar la madera solo parcialmente; enseguida se separan mediante extracciones con diversos disolventes, se caracterizan mediante diversas técnicas analíticas, y después se hacen reaccionar con resinas poliéster de mediano peso molecular (oligoéster), que a su vez se obtienen al degradar químicamente PET reciclado. En la primera etapa del proceso se ponen a reaccionar madera molida (aserrín), etilenglicol (EG) y ácido sulfúrico como catalizador, a 150 °C durante dos horas, se elimina el EG glicol del medio mediante extracciones con agua, obteniéndose residuos celulósicos que son purificados y analizados mediante FTIR, GPC y DSC. Por otro lado, se lleva a cabo degradación química del PET reciclado mezclando PET grado botella en hojuelas con dietilenglicol y una mezcla de Cloruro de estaño/Estearato de zinc como catalizador, calentando a 210°C y agitando constantemente. En la etapa final del proceso, los residuos celulósicos obtenidos de la madera y el oligoéster obtenido del PET se hacen reaccionar a 180 °C durante tres horas; el producto obtenido se analiza por FTIR y DSC.

Introducción

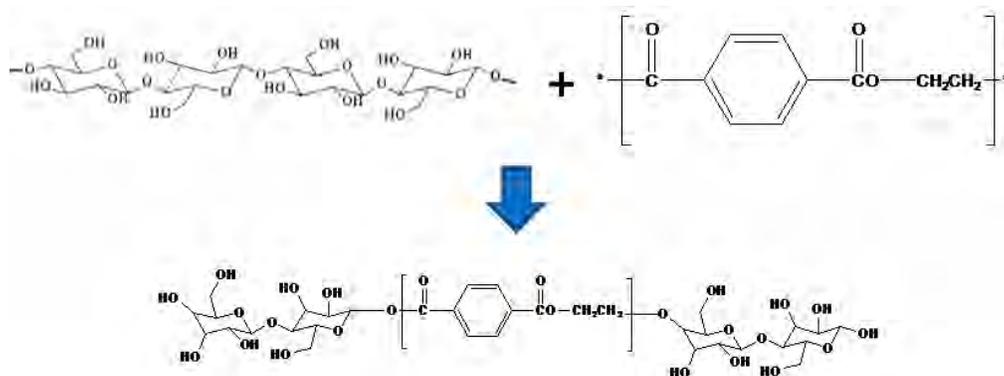
A lo largo de la historia, el hombre ha utilizado la madera como un material para fabricar artefactos que satisfagan las necesidades de la sociedad, como resultado se genera una gran cantidad de material de desecho denominado comúnmente aserrín. Uno de los usos del aserrín, es mezclarlo con resinas del mismo tipo que las que se usan en el pegamento para hacer aglomerados, fabricando con estos los mismos artículos con un menor valor comercial. Debido al crecimiento acelerado de la población, los artículos hechos de madera se han vuelto más demandados, y por consiguiente hay un incremento de aserrín en las industrias madereras, que no pueden tratar el residuo acumulado y no pueden quemarlo por cuestiones legales, ya que representa una amenaza para al ambiente. Es técnicamente factible la conversión de la madera en los productos químicos que la constituyen para ser reutilizados en otros procesos. Uno de los principales componentes de la madera es celulosa, la cual es un biopolímero que únicamente se diferencia del almidón por la configuración de las moléculas glucósicas. El carácter fibroso de las células leñosas en la madera es el resultado de la disposición lineal, orientada y cristalina de la celulosa, ésta representa casi el 40% de la composición en la madera (1-3).

Con respecto a los plásticos sintéticos, el Polietilentereftalato representa uno de los más utilizados comercialmente, la producción de PET en el mundo aumenta cada año, alcanzando una cantidad de aproximadamente 20 millones de toneladas anuales.

El consumo principal de PET se debe en los últimos 20 años a la expansión del mercado de botellas para bebidas carbonatadas, así como para la industria alimenticia en general. Este crecimiento convierte al reciclado de PET en una actividad prioritaria con el fin de disminuir su acumulación en el ambiente.

El PET, debido a su naturaleza poliéster, se puede degradar químicamente mediante ataque de un grupo nucleófilo en presencia de un catalizador, ocasionando la ruptura de la cadena polimérica en unidades de menor peso molecular, con la consecuente formación de compuestos oligoméricos de naturaleza poliéster (4,8-9); dichos oligómeros pueden enseguida reaccionar con celulosa, obtenida de la degradación química de aserrín, formando resinas poliéster con celulosa y/o lignina injertadas entre las cadenas de oligoéster.

En el siguiente esquema se representa la reacción esperada entre la celulosa proveniente de la degradación de la madera y el oligoéster proveniente de la degradación del PET.



Esquema 1. Formación probable de resina poliéster entre celulosa y PET degradado.

Sección Experimental

En un matraz de tres bocas se colocaron 2.0 g de aserrín previamente secado en estufa a 100 °C, se añadió 20 mL de Dietilenglicol (DEG) y 0.2 mL de Ácido sulfúrico concentrado. La mezcla se dejó reaccionar por espacio de dos horas a 180 °C. El residuo se trató mediante extracción con diversos disolventes para la separación y purificación de los componentes de la madera, obteniendo de esta manera la celulosa pura, dicho producto fue analizado por FTIR y DSC.

En otra etapa, se colocó en un matraz de tres bocas PET hojuelas en forma de pellets, se añadió DEG y 0.04 g de cloruro de estaño/estearato de zinc. Dejando reaccionar durante una hora a 200 °C con agitación constante y reflujo. El producto obtenido se purificó mediante extracciones sucesivas con agua destilada y enseguida se analizó mediante FTIR, DSC y Cromatografía de permeación en gel.

Los productos obtenidos de las etapas anteriores: degradación de madera y degradación de PET se mezclaron en un matraz, la mezcla se hizo reaccionar durante dos horas a 180 °C. Al finalizar el tiempo de reacción, se realizaron extracciones con diversos disolventes con el fin de purificarlo y analizarlo mediante FTIR y DSC.

Resultados y Discusión

Al finalizar la degradación del aserrín, y después de purificar para separar la lignina, se obtiene un producto color crema, cuyo espectro IR indica la presencia de grupos funcionales correspondientes a la celulosa, en la Figura 1 se presentan dos espectros IR comparativos del producto separado y purificado obtenido al degradar aserrín (espectro izquierdo) y de la celulosa estándar (espectro derecho).

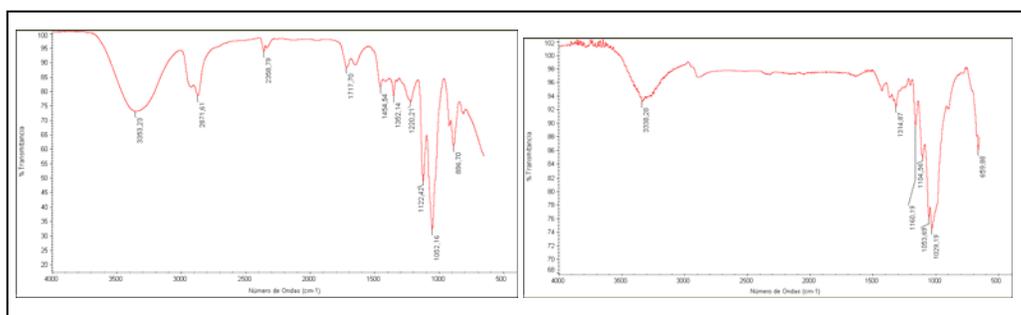


Figura 1. Espectros comparativos del producto degradado en el aserrín (izquierdo) y de la celulosa estándar (derecho).

El termograma obtenido del producto de degradación no muestra ninguna transición térmica en el intervalo de trabajo, el cual fue desde temperatura ambiente hasta 300 °C. Lo cual indica que este producto tiene temperatura de fusión superior a 300°C, la temperatura de fusión reportada de la celulosa es alrededor de 350 °C.

Por otro lado, en la degradación de PET se realizaron varios experimentos, que consistieron en variar el tiempo de reacción de glicólisis, con el fin de observar si hay efecto en el peso molecular obtenido del oligómero cuando se continúa calentando aún después de completarse la degradación de los pellets de PET; el PET del cual se parte para la degradación tenía distribución de peso molecular de 28,000 g/mol. En la Tabla 1 se muestran algunos de los resultados obtenidos, el peso molecular del producto de la degradación oscila entre 1200 y 2700 g/mol dependiendo del tiempo de reacción, es apreciable que si la reacción se continúa calentando, la distribución de peso molecular aumenta hasta cierto valor. El efecto que se desea destacar, es que al continuar el calentamiento ocurre recombinación de las cadenas poliméricas formadas durante la degradación, debido a la presencia de DEG en el medio, este comportamiento está reportado por otros autores (5). Del resultado de GPC se determina que el tiempo de reacción estimado para la degradación de PET será de una hora bajo estas condiciones.

Tabla 1. Distribución de peso molecular de los oligómeros a diferente tiempo de reacción del PET.

Experimento No.	1 (una hora)	2 (1.5 horas)	3 (2 horas)
Mp	901	597	581
Mn	1047	1118	1437
Mw	1246	1564	2779
PD	1.190	1.398	1.933

En la Figura 2 se presenta el termograma del oligómero; como puede apreciarse, no presenta transición vítrea, ni temperatura de cristalización, lo cual indica que es un producto amorfo, mientras que la temperatura de fusión la presenta alrededor de 130 °C, el PET presenta temperatura de fusión alrededor de 250 °C y temperatura de transición vítrea en 84 °C.

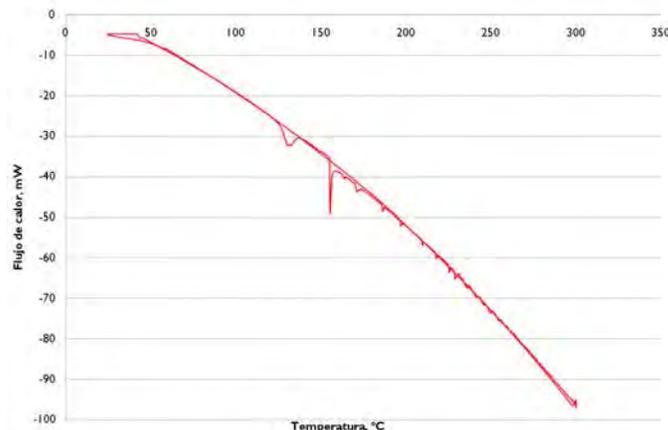


Figura 2. Termograma del oligómero obtenido de la degradación de PET, Tomado desde temperatura ambiente hasta 300 °C, rampa 20 °C/min.

En la tercera etapa del proyecto, es decir, del producto obtenido al hacer reaccionar celulosa y oligómero, se obtuvo un producto con apariencia de resina color café, en la Figura 3 se muestra el espectro IR de este producto, la bandas resultantes son características de los grupos funcionales de resinas poliéster, presentando además aumento en la intensidad de las bandas alrededor de 3000 y 2600 cm^{-1} , correspondientes a los grupos hidroxilo y metileno que forman parte de la estructura de la celulosa.

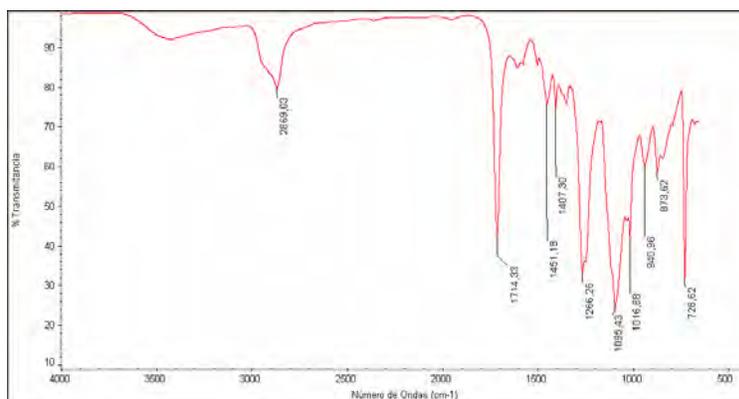


Figura 3. Espectro FTIR del producto obtenido al hacer reaccionar celulosa del aserrín y oligómeros del PET.

La distribución de peso molecular de este producto resultó de 1719 g/mol, lo cual no es un aumento significativo comparándolo con el peso molecular del oligómero sin reaccionar con la celulosa (ver Tabla 1), esto indica que probablemente solo se unió un dímero de celulosa al oligómero del PET, esta información se confirmará posteriormente con análisis de Resonancia Magnética Nuclear.

Conclusiones

A partir de la degradación química de aserrín se obtuvo celulosa bajo las condiciones de reacción establecidas en el laboratorio. Al hacer reaccionar esta celulosa con oligómeros provenientes de la degradación del PET, se forman resinas poliéster con inclusión en su estructura de un dímero de celulosa, lo anterior se percibe del resultado en el aumento de peso molecular del oligoéster sin celulosa. Para confirmar lo anterior se realizarán análisis de H^1 -RMN y DSC. La apariencia física del producto obtenido sugiere su potencial uso como recubrimiento para exteriores, ya que en pruebas preliminares fue aplicado sobre cemento formando una capa adherida al mismo e impermeable al agua.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL por las facilidades otorgadas, así como al proyecto PAICYT 2009, clave IT003-09.

Referencias

1. I. Goldstein; *Science*, 1975, 189, 847 – 852,.
2. I. Goldstein; *Productos químicos de la madera*; Unasyuva, 1978.
3. J. D. González, M. R. Kim, P. R. Bonelli, A. L. Cukierman; *Avances en energías renovables y medio ambiente*; 2004, 8, 1.
4. M. Krácalík, L. Pospíšil, M. Slouf, J. Mikesová, A. Sikora, J. Simoník, I. Fortelný; *Polymer Composites*; 2008, 29, 437- 442.
5. M.G. Sánchez Anguiano, Tesis doctoral, Centro de Investigación en Química Aplicada, 2005.
6. Ghaemy, M.; Behzadi, F.; *Iranian Polymer Journal*; 2002, 11, 77-83.
7. Shukla, S.R.; Harad, A.M.; Jawale, L.S.; “*Waste Management*”; 2008, 28, 51-56.
8. Chen, C.; Chen, C.; Lo, Y.; Mao, C.; Liao, W.; *Journal of Applied Polymer Science*; 2001, 80, 956-962.
9. Shukla, S.R.; Harad, A.M.; *J. Appl Polym*; 2005, 97, 513-517.

EFECTO DE LAS VARIABLES DE HILATURA PARA EL CONTROL DE LA FORMA Y PROPIEDADES FÍSICAS DE LA FIBRA ACRÍLICA, EN UN PROCESO DE EXTRUSIÓN EN HÚMEDO.

J. C. Tapia-Picazo¹, J. G. Luna-Bárceñas², A. Bonilla-Petriciolet¹

¹Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Aguascalientes. Av. Adolfo López Mateos 1801 Ote., Aguascalientes, Ags., México.

² CINVESTAV-IPN, Unidad Querétaro.
tapiajc@hotmail.com

1. Resumen

Se describe la forma de preparación de las soluciones de polímero y equipo de laboratorio utilizado en la obtención de Fibra Acrílica mediante un proceso de extrusión en húmedo. Se muestra una metodología para analizar el impacto de las variables de hilatura sobre la forma y propiedades textiles de los filamentos de fibra. Se analizaron las siguientes variables de extrusión: concentración del baño de coagulación, temperatura de coagulación, tiempo de residencia, temperatura y concentración del polímero en la solución de polímero a coagular y relación de estirajes. Las conclusiones obtenidas en el presente trabajo concuerdan con las presentadas en otros estudios (Prasad, 1985; Datye 1996) pero a diferencia de los anteriores, se presenta el orden de magnitud que tiene cada una de las variables críticas sobre la formación de los filamentos y propiedades textiles, lo cual es útil para el desarrollo de fibras con formas de filamento no convencionales tales como trapezoidales, triangulares y rectangulares, independientemente de la forma de los orificios de las espreas de extrusión utilizadas. Fibras con distintas formas presentan diferentes propiedades de brillo, orientación y afinidad a ciertos tratamientos superficiales, en comparación con las obtenidas en los procesos tradicionales para producción de fibra acrílica.

2. Introducción

La formación de la fibra acrílica mediante procesos de hilatura en húmedo representa una fracción significativa de la producción mundial actual de las fibras textiles. En este proceso una solución viscosa de polímero en un solvente orgánico se extruye a través de los pequeños orificios de una esprea sumergida en un baño líquido. El proceso del intercambio difusional entre los filamentos formados y el baño que provocan la formación del polímero solidificado, es llamado coagulación. La difusión del solvente del filamento que se está solidificando es un factor importante en la formación de la fibra en los procesos de hilatura en húmedo y es un factor dominante en el proceso de coagulación. Las variables de la hilatura que permiten controlar la difusión del solvente son los gradientes de concentración y temperatura entre los filamentos y el baño de coagulación, así como también, la velocidad de extrusión (Prasad, 1985). Se han desarrollado varios trabajos experimentales y teóricos respecto al efecto de estas variables en las propiedades finales de la fibra (Paul, 1968; Han y Segal, 1970; Ziabicki, 1976; Wu y Paul, 1978; Cheon y Wang, 1996). Durante el proceso de coagulación uno o más componentes del baño se difunden dentro de los filamentos mientras que el solvente se difunde hacia fuera de él, como consecuencia de este intercambio el polímero precipita. En el proceso de hilatura en húmedo, posterior al proceso de coagulación de la fibra se realiza un proceso de lavado de los filamentos para eliminar el solvente residual y finalmente se elimina el agua que se incorporó a los filamentos mediante un sistema de secado. Durante las etapas de lavado y secado se aplican a la fibra diferentes relaciones de estiraje las cuales permiten otorgarle a los filamentos las propiedades de tenacidad y elongación necesarias para los procesos textiles. Recientemente, se ha realizado mucha investigación en el campo de la fibra acrílica teniendo como

principal objetivo el desarrollar fibras con características especiales, sin embargo se ha determinado que existen dificultades en la hilatura debido a problemas de difusión y reología de la solución de polímero utilizada. En el proceso tradicional de hilatura en húmedo de fibra acrílica, se utiliza espreas con orificios circulares y se obtienen fibras de corte transversal de forma similar al de un frijol (Masson, 1995). Además, se ha determinado que dependiendo de los valores de las diferentes variables de coagulación se puede controlar la forma de los filamentos independientemente de la forma de los orificios en las espreas de coagulación. En el presente trabajo se presenta un estudio para controlar la formación de la fibra (proceso de difusión), mediante el manejo de las variables en el proceso de coagulación, así como también, mejorar las propiedades textiles mediante el aumento de la tenacidad y elongación de los filamentos. En relación a las propiedades textiles de la fibra se determinó que el impacto de las variables del proceso de coagulación son significativas pero de manera más importante lo son la relación de estiraje que se aplique a los filamentos al salir del proceso de lavado y la temperatura de secado que se aplique a la fibra.

3. Metodología y condiciones experimentales.

Preparación de la solución de polímero. Se lleva a cabo un proceso de polimerización por radicales libres en suspensión acuosa del acrilonitrilo para la obtención del polímero. El polímero en suspensión se filtra y se lava con agua desmineralizada a 80 °C, utilizando vacío en un embudo de porcelana. Posteriormente, se seca con aire a 110 °C durante 60 minutos en un secador de tunel. El polímero seco se dispersa en dimetilformamida mediante agitación durante 15 minutos, posteriormente se disuelve a 80 °C durante 30 minutos en un baño de agua a temperatura constante.

Sistema de hilatura. La solución de polímero se extruye a través de los orificios de una esprea con orificios circulares de 70 micras de diámetro, directamente en un baño de coagulación de 5 litros de capacidad que contiene una solución acuosa de dimetilformamida. Para la formación de la fibra, los filamentos del baño de coagulación se lavan posteriormente en un recipiente que contiene agua desmineralizada caliente a 90 °C y se estiran dos veces, mediante la diferencia de velocidades entre unos rodillos que se encuentran a la entrada y salida del recipiente de lavado. Finalmente el secado de la fibra se realiza mediante un sistema de rodillos calefactores, los cuales también tienen la función de aplicar un segundo estiraje a los filamentos.

Metodología de análisis y evaluación. Se planeó una técnica experimental utilizando arreglos ortogonales (L_{12}) para detectar efectos lineales de las variables críticas sobre el proceso de formación de la fibra y otro para mejorar las propiedades textiles de la misma. Para identificar el efecto de las condiciones de hilatura en la formación de la fibra se utilizó un análisis por microscopía utilizando un microscopio óptico a 40X y 100X aumentos, sobre el corte transversal de la fibra. Para determinar las propiedades textiles se utilizó el método “Standar Test Method for Tensile Properties of Yarns by the Single-Strand Method ASTM D 2256-97”, mediante el uso de un Instron. La formación de la fibra se valoró cualitativamente mediante la definición de un factor de forma, analizando el área de sección transversal observada en las fibras, de las micrografías obtenidas. El valor del factor de forma es 10, si la sección transversal de las fibras es igual a la forma de los orificios de la esprea utilizada en el proceso de extrusión y 0 si son completamente distintos.

4. Resultados y Discusión.

En la Figura 1 se presentan los resultados de las evaluaciones por microscopía óptica de algunas de las pruebas realizadas respecto a la formación de la fibra.

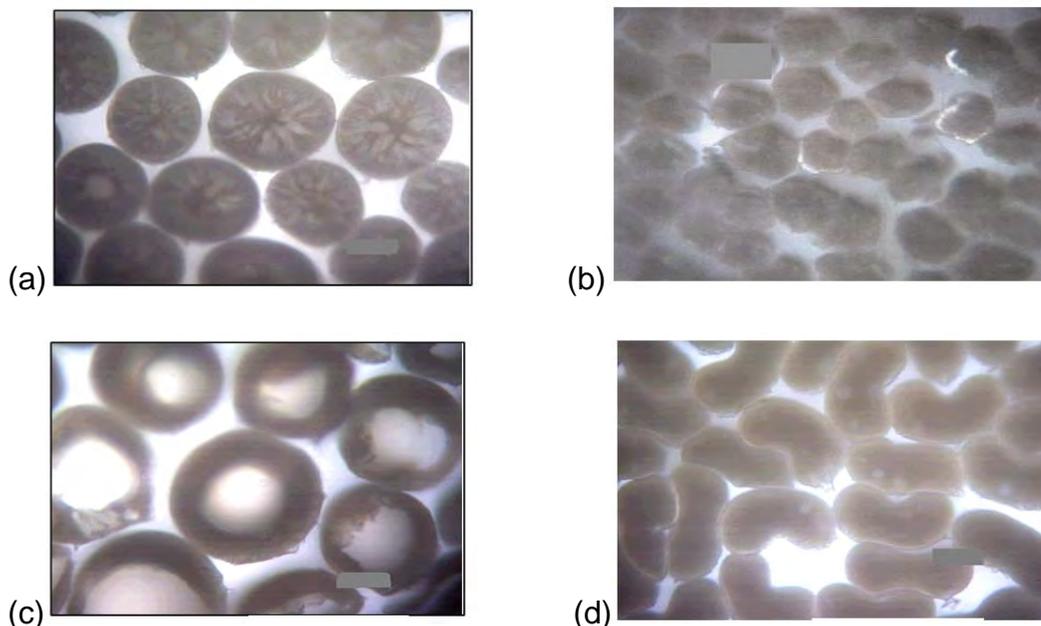


Figura 1. Cortes transversales de filamento acrílico obtenidos utilizando espreas con orificios circulares a diferentes condiciones de coagulación. a) corte circular, b) corte forma irregular, c) corte circular con capa superficial sólida, d) corte transversal típico de fibra acrílica obtenida en proceso de hilatura en húmedo.

Los rangos de experimentación de las variables analizadas se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Rangos de experimentación utilizados durante las pruebas.

Variables	Rango experimental
Temperatura baño de coagulación.	20 – 50 oC
Conc. de solvente en baño de coagulación.	20 – 50 %
Conc. de solvente en solución de polímero.	70 – 85 %
Temperatura de la solución de polímero.	20 – 65 oC
Tiempo de residencia en coagulación.	2 – 4 seg.
Relación de estiraje salida lavado.	2 – 4
Temperatura de secado.	110 – 140 oC
Tiempo de residencia en secado.	1 – 3 seg.

Los resultados del análisis estadístico mostraron que para el caso de la formación de la fibra las variables críticas fueron las concentraciones del solvente en la solución de polímero y en el baño de coagulación, temperatura del baño y tiempo de residencia. De lo anterior se pudo concluir que para obtener una forma de filamento similar a los orificios de la esprea de extrusión, se debe mantener un gradiente bajo de concentración de solvente entre la solución de polímero extruida y el baño de coagulación, de tal manera que la difusión del solvente hacia el baño de coagulación se realice de manera controlada y lenta, lo anterior

se establece con una concentración de dimetilformamida de 85% en la solución de polímero y de 50% en el baño. Por otro lado para el caso de la temperatura del baño de coagulación esta se debe de mantener a 20 °C, debido al impacto que esta variable ha demostrado tener en la microestructura de los filamentos formados y en la velocidad de difusión del solvente. El tiempo de residencia de coagulación de las fibras provoca cambios en la densidad y área superficial de los filamentos, lo cual tiene influencia directa sobre la forma del polímero solidificado. Lo anterior concuerda en gran parte con lo reportado por Prasad, 1985 y Datye, 1996, donde se describe un efecto similar de estas variables pero no se determinan los valores y el proceso que se deben utilizar para controlar la formación de las fibras.

Respecto a las propiedades textiles de la fibra acrílica, mediante el diseño de experimentos se ha determinado que pueden mejorarse mediante el incremento de la relación de estiraje a la salida de la zona de lavado ya que esto favorece la orientación de la estructura del polímero formado. Incrementando el valor de la temperatura de secado se obtiene el mismo efecto sobre las propiedades textiles ya que afecta la orientación y microestructura de los filamentos. El impacto en la orientación y microestructura de los filamentos se identifica al observar como los filamentos se colapsan al aumentar la temperatura de secado.

En la Figuras 2 a 5 se presenta el impacto lineal identificado de algunas variables críticas sobre la formación del filamento y sus propiedades textiles. Se muestran resultados promedio de varias pruebas realizadas a cada nivel experimental de la variable crítica.

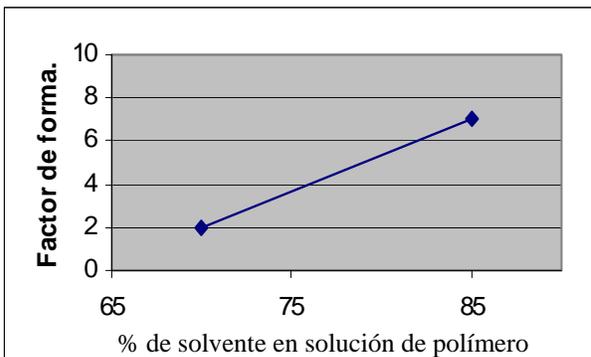


Figura 2. Impacto de la Conc. de solvente en la solución de polímero sobre el factor de forma de los filamentos formados.

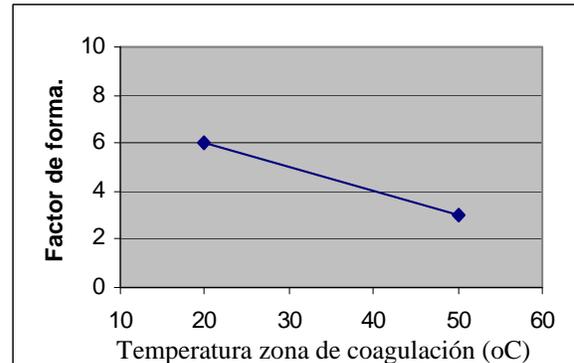


Figura 3. Impacto de la Temperatura del baño de coagulación sobre el factor de forma de los filamentos formados.

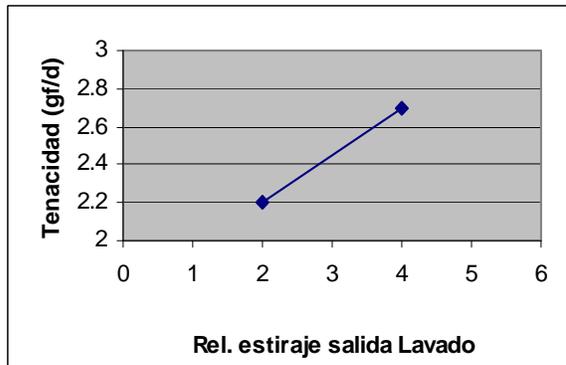


Figura 4. Impacto de la relación de estiraje a la salida de lavado sobre la tenacidad de los filamentos formados.

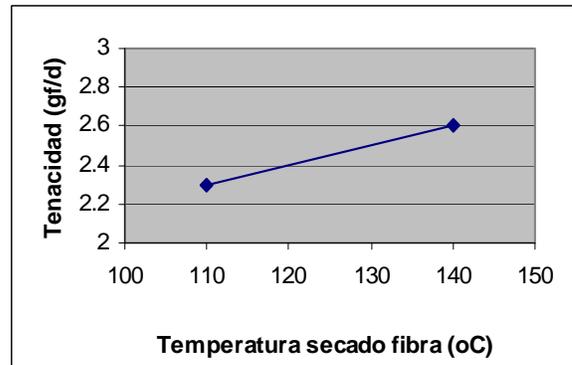


Figura 5. Impacto de la Temperatura de secado de la fibra sobre la tenacidad de los filamentos formados.

Posteriormente los resultados del estudio fueron extrapolados para la obtención de una fibra rectangular, obteniendo una excelente reproducibilidad. En las pruebas se utilizaron espreas con orificios rectangulares de 35 micras de ancho y 400 micras de largo. Las fibras rectangulares tienen la característica de un mejor brillo que la fibra acrílica estandar, debido al grado de reflexión de la luz que se provoca sobre las caras planas del filamento y una mayor resistencia de los filamentos a la deformación al ser doblados, por lo cual este tipo de fibras se utilizan en aplicaciones de imitación de pelo de animal en la fabricación de juguetes y prendas de peluche. En la Figura 6 se muestra el corte transversal de las fibras rectangulares obtenidas al aplicar las condiciones óptimas determinadas en este estudio.

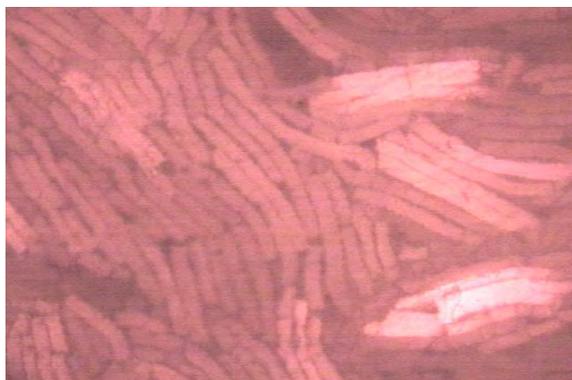


Figura 6. Corte transversal de filamentos obtenidos con una esprea rectangular.

5. Conclusiones.

El presente estudio presenta una metodología de análisis experimental basada en un diseño de experimentos ortogonal y en la definición de un factor de forma cualitativo, que permite el desarrollo de fibras con características especiales mediante el control de la formación de los filamentos y la mejora de las propiedades textiles de la fibra.

Debido a que los métodos y sistemas experimentales fueron determinados tomando como base el escalamiento de un proceso industrial de producción de fibra acrílica, las condiciones óptimas y estrategia presentadas en este estudio pueden ser implementadas de manera sencilla en un proceso industrial, para el desarrollo de fibras con formas de filamento no convencionales que representen para las empresas productos de alto valor económico por ser consideradas como especialidades.

6.- Referencias

1. Paul, D.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 383, 1968.
2. Han, C.D.; Segal, L.A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 2999, 1970.
3. Ziabicki, A. *Fundamentals of Fiber Formation*; Wiley-Interscience, London, 1976.
4. Wu, W.; Paul, D.R., *Textile Res. J.*, 48, 230, 1978.
5. Cheon, S.; Wang, Y.S.; Yeo, Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 4796-4800, 1996.
6. Datye, K., *Synthetic Fibres*, 11, 1996.
7. Prasad, G., *Synthetic Fibres*, 6, 1985.
8. Masson, J.C. *Acrylic fiber technology and applications*, Marcel Dekker, Inc. USA, 1995.

CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y MORFOLÓGICA DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS DOPADAS CON COMPUESTOS FLUORESCENTES DERIVADOS DE ESTIRILPIRIDINA

Enrique Pérez-Gutiérrez¹, M. Judith Percino², Víctor M. Chapela², Margarita Cerón² and Guillermo Soriano²

¹Doctorado en Ciencias Químicas (área Fisicoquímica)

²Centro de Química, Instituto de Ciencias, Universidad Autónoma de Puebla, Complejo de Ciencias, ICUAP, Puebla, Puebla, México. *cuper_enrique@msn.com, jpercino@siu.buap.mx, vchapela@siu.buap.mx, mceron@siu.buap.mx, memosoriano@hotmail.com*

En el presente trabajo se reportan las propiedades ópticas y morfológicas de películas orgánicas a base de los compuestos de bajo peso molecular (cromóforos), 2-estirilpiridina, 4-clorofenil-2-vinilpiridina y 4-fluorofenil-2-vinilpiridina, embebidos en una matriz polimérica poli(N-vinilcarbazol) (PVK). Las películas se prepararon por la técnica de spin-coating a partir de disoluciones con relaciones en peso 1:0.25, 1:0.5 y 1:1, empleando tolueno o cloroformo como disolvente. El espectro del coeficiente de absorción molar para la mezcla matriz:cromóforo en disolución fue una combinación de la absorción de ambos componentes por separado, pero para las películas depositadas, la absorción fue dominada por la matriz. Se llevaron a cabo mediciones de viscosidad, para analizar la mezcla del cromóforo con la matriz polimérica. La morfología de las películas preparadas se analizó mediante Microscopía de Fuerza Atómica, obteniéndose una morfología suave y homogénea al emplear tolueno como disolvente, mientras que al usar cloroformo se obtuvieron morfologías onduladas. Para relaciones 1:0.25 y 1:0.5, las películas fueron de buena calidad, pero para la relación 1:1, se presentó un efecto de cristalización sobre su superficie. El espesor de las películas mostró un efecto del disolvente.

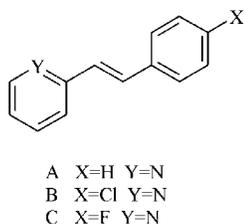
Introducción

En años recientes dispositivos electrónicos orgánicos tales como diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs), celdas solares y transistores de efecto de campo, han sido objeto de mucha investigación [1-3]. Las capas activas en tales dispositivos se forman de películas orgánicas puras, o dopadas con compuestos de bajo peso molecular que exhiben propiedades ópticas o electrónicas. Para formar las películas orgánicas procesos fisicoquímicos tales como la relación entre la viscosidad y concentración de las disoluciones, la razón de evaporación del disolvente y el método de depósito [4-8] son de gran importancia. El control de la morfología es importante para lograr una mejor eficiencia para aplicaciones en dispositivos electrónicos orgánicos. Por ejemplo en OLEDs, la morfología superficial puede determinar la intensidad de emisión, el voltaje de funcionamiento, la densidad de corriente, la conductividad eléctrica y la eficiencia cuántica [9, 10]. Adicionalmente, para celdas solares, el control de la morfología de las capas activas puede favorecer la movilidad de los portadores de carga y la disociación de los pares electrón-hueco [2, 11-12].

Sección Experimental

El PVK ($M_w \approx 1.1 \times 10^6$) fue suministrado por Aldrich. Los compuestos cromóforos (Esquema 1), 2-estirilpiridina (**A**), 4-clorofenil-2-vinilpiridina (**B**) y 4-fluorofenil-2-

vinilpiridina (**C**), fueron sintetizados por métodos previamente reportados [13]. Las películas fueron depositadas sobre sustratos de cuarzo usando un espinner WS-400-6TFM Laurell. La absorción óptica y fluorescencia se midieron con un espectrómetro Ocean Optics SD2000, y una lámpara UV-Vis DT 1000CE de Analytical Instrument Systems. El coeficiente de absorción molar (ϵ), se midió usando una disolución de cada cromóforo con una concentración de 5.5×10^{-5} M y 1×10^{-9} M para el PVK. El espesor y la morfología se analizaron mediante un microscopio de fuerza atómica EasyScan2 de Nanosur. Las mediciones de viscosidad se realizaron con un baño de temperatura controlada usando un viscosímetro de capilar Ubbelohde.



Esquema1. Cromóforos empleados en el presente estudio.

Resultados y Discusión

Absorción y Fluorescencia

El coeficiente de absorción molar ϵ , de los compuestos **A**, **B** y **C** así como del PVK disueltos en cloroformo se muestra en la Fig. 1. La absorción para el PVK presenta un espectro similar al que ha sido previamente reportado [14]. Los compuestos derivados de estirilpiridina mostraron bandas asociadas a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, una banda primaria a 279 nm para los compuestos **A**, **B** y **C** así como una banda de absorción secundaria a 313 nm para los compuestos **A** y **C**. Para el compuesto **B**, debido al efecto electroattractor del átomo de Cl, se observa un ligero corrimiento batocrómico en la banda secundaria a 319 nm; mientras que no se observó dicho efecto para el átomo de F en el compuesto **C**.

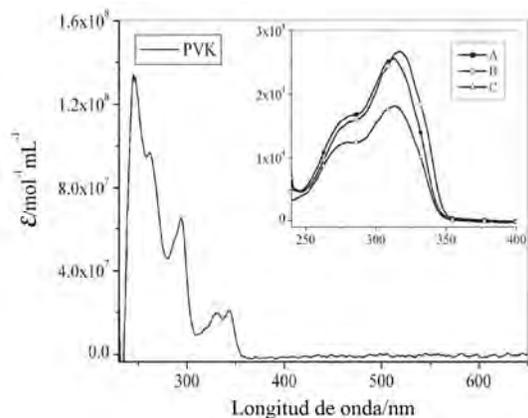


Figure 1. Coeficiente de absorción molar del PVK y los cromóforos (figura insertada) en cloroformo.

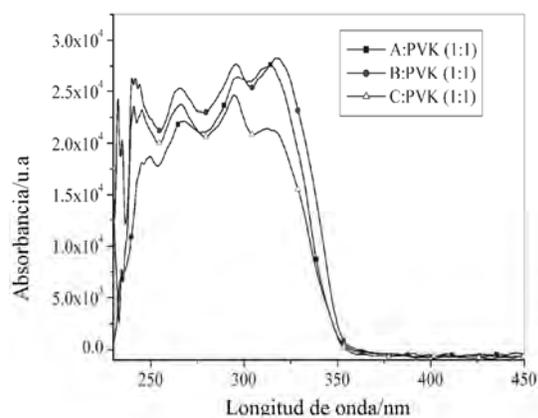


Figure 2. Coeficiente de absorción molar del PVK y las mezclas PVK:cromóforo en relación 1:1 en cloroformo.

La Fig. 2 muestra el espectro absorción para las mezclas de PVK y cada uno de los cromóforos en relación 1:1 disueltos en cloroformo. La forma del espectro es una combinación de la absorción de ambos componentes por separado.

Se prepararon películas a diferentes relaciones matriz:cromóforo con los parámetros descritos en la Tabla 1. El coeficiente de absorción de las películas se muestra en la Fig. 3. En todos los casos la absorción del PVK domina la forma del espectro, a diferencia de la absorción para las mezclas (Fig. 2). Las películas depositadas usando tolueno como disolvente mostraron bandas de absorción a 261, 294 y 325 nm, similares a las que presentan películas de PVK puras; únicamente hubo un pequeño incremento en la absorción alrededor de 325 nm para las películas, demostrando la presencia del respectivo compuesto en las películas. Cuando se empleó cloroformo como disolvente, hubo un cambio en la intensidad de absorción para las principales bandas (261, 294 y 325 nm, Fig. 3). La mayor absorción obtenida con cloroformo fue más evidente para el compuesto **B** (Fig. 3b), donde se observa una mayor absorción para las bandas a 261, 294 y 325 nm: la mayor intensidad de absorción no es sólo debida al espesor, además indica una mayor cantidad de compuesto **B** en la película.

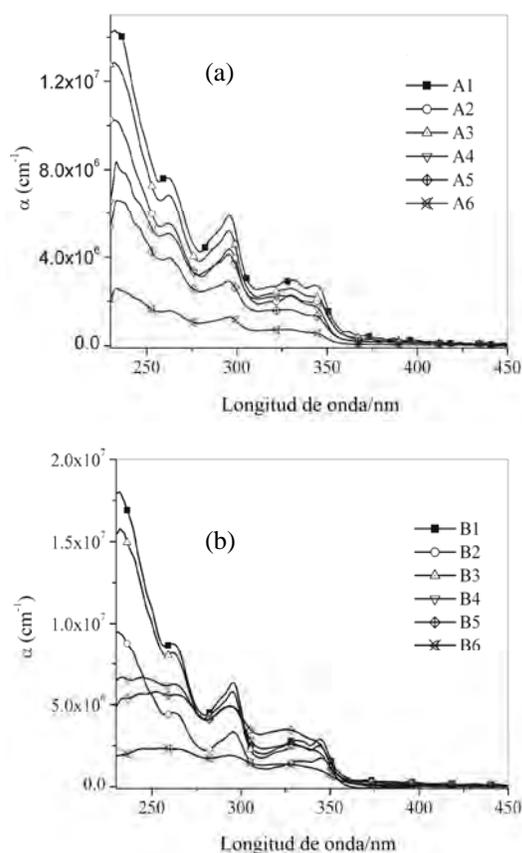


Tabla 1. Parámetros de las películas preparadas.

Compuesto	Disolvente	Relación PVK:Cromóforo		
		(1:0.25)	(1:0.5)	(1:1)
A	Tolueno	<i>A1</i>	<i>A2</i>	<i>A3</i>
	Cloroformo	<i>A4</i>	<i>A5</i>	<i>A6</i>
B	Tolueno	<i>B1</i>	<i>B2</i>	<i>B3</i>
	Cloroformo	<i>B4</i>	<i>B5</i>	<i>B6</i>
C	Tolueno	<i>C1</i>	<i>C2</i>	<i>C3</i>
	Cloroformo	<i>C4</i>	<i>C5</i>	<i>C6</i>

Figura 3. Espectro de absorción de películas a diferentes relaciones PVK:cromóforo con los compuestos (a) A, (b) B y (c) C.

Las películas mostraron una longitud de onda de fluorescencia (λ_f) correspondiente a la obtenida para cada cromóforo en disolución independientemente de la relación matriz:cromóforo. La λ_f fue de 463, 484 y 474 nm para los cromóforos **A**, **B** y **C**, respectivamente.

Mediciones de viscosidad

La Fig. 4 muestra una gráfica de la viscosidad reducida contra la concentración, de soluciones PVK con el cromóforo **A**. La viscosidad relativa (η_{sp}/c) se graficó y extrapoló a cero para calcular las viscosidades intrínsecas. Las disoluciones con cloroformo mostraron un ligero efecto de la concentración del cromóforo sobre la viscosidad de la mezcla. Las disoluciones con tolueno tuvieron una menor viscosidad intrínseca y no hubo un efecto importante atribuible a la presencia del cromóforo en la disolución. La Tabla 2 muestra los valores de la viscosidad intrínseca. De esta forma, la viscosidad intrínseca indica un mejor mezclado entre la matriz polimérica y el cromóforo cuando se emplea cloroformo.

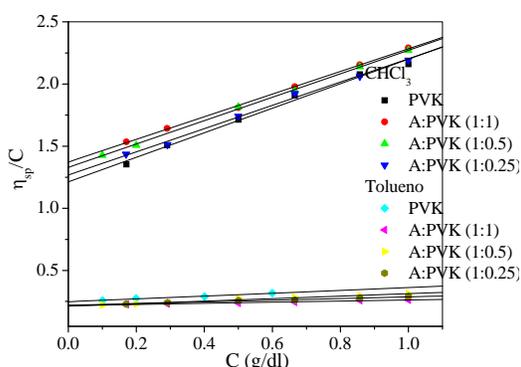


Figura 4. Viscosidad intrínseca de mezclas PVK:A usadas para depositar las películas estudiadas.

Tabla 2. Viscosidad intrínseca de las mezclas empleadas para depositar las películas estudiadas (con el compuesto **A**)

	η	R
CHCl ₃		
PVK	1.2123	0.9955
A:PVK (1:1)	1.3716	0.9995
A:PVK (0.5:1)	1.3283	0.9995
A:PVK (0.25:1)	1.2671	0.9975
Tolueno		
PVK	0.2477	0.9916
A:PVK (1:1)	0.2175	0.9894
A:PVK (0.5:1)	0.2137	0.9909
A:PVK (0.25:1)	0.2195	0.9928

Caracterización Morfológica

La Fig. 7 presenta imágenes de AFM representativas de la morfología superficial de las películas depositadas. Para películas depositadas empleando tolueno como disolvente, la morfología fue suave y homogénea con un promedio de rugosidad de 0.8 nm (Fig. 7b). Para películas depositadas empleando cloroformo, se obtuvieron morfologías onduladas con promedios de rugosidad de hasta 50 nm (Fig. 7a). Para ambos disolventes, las películas preparadas con relación 1:1 presentaron una separación de fases y una cristalización del cromóforo sobre la superficie de la película (Fig. 7c). La Tabla 3, presenta los espesores medidos para las películas.

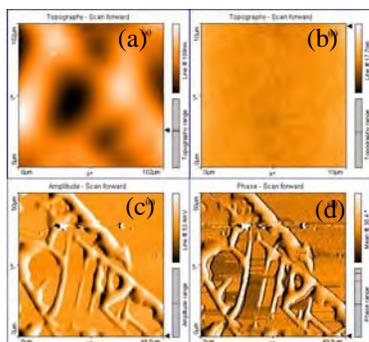


Figura 7. Imágenes de AFM representativas empleando cloroformo (a) y tolueno (b) como disolventes. Cristalización sobre la superficie (relación 1:1) (c), imagen de AFM en contraste de fases (d).

Tabla 3. Espesores de las películas depositadas

Compuesto	Disolvente	Espesor de las películas (nm)		
		Relación Cromóforo:PVK		
		(0.25:1)	(0.5:1)	(1:1)
A	Tolueno	48.0	56.3	59.4
	Cloroformo	209.0	236.3	697.1
B	Tolueno	45.2	55.2	54.0
	Cloroformo	191.1	225.9	591.5
C	Tolueno	40.1	42.0	54.0
	Cloroformo	199.0	233.2	655.0

Conclusiones

Se prepararon películas por la técnica de spin-cast usando la mezcla de una matriz polimérica y compuestos de bajo peso molecular. Los estudios de absorción y viscosidad muestran un mejor mezclado entre los componentes de la mezcla al usar cloroformo en lugar de tolueno como disolvente. Morfológicamente el uso de cloroformo genera superficies no homogéneas, lo cual podría ser una desventaja para posibles aplicaciones.

Agradecimientos

Se agradece a la VIEP por el financiamiento para el presente trabajo (Proyectos: PEZM-NATIO-G, CERM-NATIO-I, SOMJ-Natio-I).

Referencias

1. C.W. Tang, S.A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* 1987, *51*, 913.
2. E.S. Shaheen, J.B. Christoph, N.S. Sariciftci, *Appl. Phys. Lett.* 2001, *78*, 841.
3. A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* 1986, *49*, 1210.
4. A.G. Emslie, F.T. Bonner, L.G. Peck, *J. Appl. Phys.* 1958, *29*, 858.
5. D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.* 1978, *49*, 3993.
6. S.C. Luo, V. Craciun, E.P. Douglas, *Langmuir* 2005, *21*, 2881.
7. L.E. Scriven, C.V. Sternlng, *Nature* 1960, *187*, 186.
8. J.R. A. Pearson, *J. Flu. Mec.* 1958, *5*, 489.
9. S.H. Lim, G.Y. Ryu, J.H. Seo, J.H. Park, S.W. Youn, Y.K. Kim, D.M. Shin, *Ultramicroscopy* 2008, *108*, 1251.
10. C.C. Wu, J.C. Sturm, R.A. Register, J.Tian, E.P. Dana, M.E. Thompson, *IEEE Transactions on Electronic Devices* 1997, *44*, 1269.
11. G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* 1995, *270*, 1789.
12. Y.K. Kim, S. Cook, S.M. Tuladhar, S.A. Choulis, J. Nelson, J.R. Durrant, D.D.C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.S. Ha, M. Ree, *Nat. Mater.* 2006, *5*, 197.
13. M.J. Percino, V.M. Chapela, L.F. Montiel, C. Rodríguez-Babarín, *The open Crystallography Journal* 2008, *1*, 37.
14. M. Allegrini, A. Arena, R. Girlanda, C. Pace, S. Patane, G. Saitta, *J. Mater. Res.* 1998, *14*, 2640.

"297" INFLUENCIA DEL SOPORTE POLIMÉRICO SOBRE LA CINÉTICA DE EXTRACCIÓN DE ORO USANDO RESINAS IMPREGNADAS CON LÍQUIDOS IÓNICOS.

Ricardo Navarro, navarrm@quijote.ugto.mx, Universidad de Guanajuato, Mexico; Miguel Angel Lira, malc14@quijote.ugto.mx, Universidad de Guanajuato; Imelda Saucedo, sauceti@quijote.ugto.mx, Universidad de Guanajuato; Mario Avila, avilam@quijote.ugto.mx, Universidad de Guanajuato; Ma. del Pilar González, gomupi@quijote.ugto.mx, Universidad de Guanajuato.

Se prepararon resinas impregnadas (RI) inmovilizando un líquido iónico (LI) (Cyphos IL 101: cloruro de tetradecil(trihexil)fosfonio) en diferentes soportes poliméricos. Las RI fueron usadas para la recuperación de Au(III) de soluciones acuosas de HCl. El Au(III) fue extraído mediante un mecanismo de intercambio iónico, involucrando la interacción del cloroComplejo aniónico de oro (AuCl_4^-) y el catión fosfonio del LI. Los equilibrios de adsorción fueron muy favorables. Sin embargo, la cinética de extracción fue muy lenta, siendo controlada por la difusión intraparticular. Incrementando la carga de LI impregnado en la RI, la capacidad de adsorción se incrementó, pero los coeficientes de difusión intraparticular disminuyeron debido a una saturación progresiva de la red porosa por el LI, el cual a su vez limita las propiedades de transferencia de masa.

Para mejorar la velocidad de extracción, se probaron diferentes soportes para preparar las RI, usando las siguientes resinas Amberlita: XAD-2, XAD-4, XAD-7, XAD-8, XAD-16, XAD-1180, XAD-2000 y XAD-2010. Estas resinas son adsorbentes porosos muy estables pero con diferentes características tales como: naturaleza química (poliaromáticas hidrofóbicas y éster acrílico), momento dipolar, tamaño de poro, área específica y volumen de poro. Se evaluó la influencia de estos parámetros sobre la cinética de extracción del Au(III). Las resinas éster acrílicas (moderadamente polares) mostraron mejores resultados que las resinas poliaromáticas hidrofóbicas con características texturales similares. Cuando se compararon resinas de la misma naturaleza química, los mejores resultados se obtuvieron con las resinas de mayor diámetro de poro y de mayor área específica.

"300" APROVECHAMIENTO DEL CABELLO HUMANO EN LA OBTENCIÓN DE NUEVOS MATERIALES HIDROFÍLICOS.

Silvia Beatriz Mercado Ramírez, zirtaheb@hotmail.com, Centro de Enseñanza Técnica Industrial, Mexico; Mayra Alejandra Carranza Hernández, maygra_1965@hotmail.com, Centro de Enseñanza Técnica Industrial; María Teresa Híjar Estrada, tere_hijar@yahoo.com, Centro de Enseñanza Técnica Industrial; Ignacio Reyes González, indurey@hotmail.com, Universidad de Guadalajara; Martha Alejandra Cerpa Gallegos, cerpag@ceti.mx, Centro de Enseñanza Técnica Industrial.

Los materiales hidrofílicos presentan gran capacidad de absorber agua, siendo insolubles en ella, comúnmente llamados hidrogeles y pueden ser sintetizados mediante la utilización de biomoléculas formando redes tridimensionales. Por otro lado, el cabello es un material de desecho que puede ser aprovechado como fuente de obtención de queratina, proteína de características químicas que pueden ser utilizadas en la copolimerización con el ácido acrílico para la síntesis de hidrogeles. En el presente trabajo se utilizó cabello humano de niños menores de 10 años (sin tratamiento químico alguno). El cabello fue tratado para la eliminación de la melanina. Se copolimerizó con ácido acrílico mediante un proceso en solución fotoiniciada, utilizando diferentes concentraciones de agente entrecruzante. Se siguió la cinética de hinchamiento mediante gravimetría.

"198" POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN DEL ACETATO DE VINILO CON ACRILATO DE BUTILO USANDO BHET DE LA DEPOLIMERIZACIÓN DEL POLIETILEN TEREFALATO (PET) DE LOS RESIDUOS DE BOTELLAS COMO COSURFACTANTE.

Juan Roberto Herrera Reséndiz, jherrera@ciatec.mx, CIATEC, AC., Mexico; Anayansi Estrada Monje, astrada@ciatec.mx, CIATEC, AC.

El látex producido por la polimerización en emulsión de acetato de vinilo y acrilato de butilo se utiliza ampliamente para la fabricación de pinturas. Emulsificante aniónico como el dodecil sulfato de sodio (SDS) es ampliamente utilizado en la industria, sin embargo, el látex obtenido vía polimerización en emulsión no es lo suficientemente estable frente a la adición de pigmentos. Para aumentar la estabilidad coloidal de látex, se emplea una mezcla de emulsionantes no iónicos, que estabilizan las partículas por repulsión estérica favorecida termodinámicamente, y emulsionantes aniónicos, que estabilizan las partículas con repulsión electrostática.

En este estudio, se examinó el efecto de BHET, obtenido por la despolimerización de polietilen tereftalato (PET) de los desechos de botellas, como cosurfactante. La velocidad de reacción se incrementa con el aumento de la concentración de la K₂S₂O₈ (KPS) como iniciador, se mantuvo la concentración de la mezcla de emulsificante constante, Disponil 25M AES (AES 25M), el éter de dodecil sulfato de sodio y emulsionante no iónico, Disponil NP 30/70 (OP 30/70), el éter de poli (oxi de etileno) octil fenil con un promedio de 30 unidades de etileno oxígeno por molécula, y como cosurfactante el BHET, para la copolimerización en emulsión de acetato de vinilo (VAc) y n-butyl acrilato (BUA). Se estudio la caracterización del copolímero mediante FT-IR, DSC y TGA.

MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA PROCESOS DE SEPARACIÓN

ANNEALING “ E HIDROLISIS DE MEMBRANAS DE DIACETATO Y TRIACETATO DE CELULOSAS MEZCLADAS Y SU EFECTO SOBRE EL PROCESO DE ÓSMOSIS INVERSA

Fernando J. Lopez-Garcia,¹ Shui Wai Lin,¹ y Rosa María Félix-Navarro¹

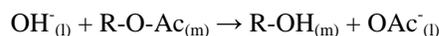
¹Centro de Graduados e Investigación. Instituto Tecnológico de Tijuana – igfilg@gmail.com; sl388@aol.com; rmfelix2003@yahoo.com.mx

El uso de mezclas de derivados de celulosa en la fabricación de membranas de ultrafiltración (UF) y ósmosis inversa (RO), proporciona un mejor desempeño que el de componente sencillo.¹

El tamaño de poro promedio en la capa activa y la densidad de poro, en membranas de acetato de celulosa, decrece, provocando una alteración en su eficiencia de proceso de separación, como consecuencia del tratamiento térmico denominado como “annealing”;² llevando a cabo la transición de ultrafiltración a ósmosis inversa en un solo paso.

La reacción de hidrólisis de las membranas de acetato de celulosa, donde (l) se refiere a la fase en solución y (m) se refiere a la fase de la membrana se ha generalizado de la siguiente manera³:

Reacción de Hidrólisis en Acetato de Celulosa



En base a los estudios realizados se llega a la conclusión que conforme se incrementa la temperatura el tamaño del poro de la membrana disminuye obteniéndose un mayor porcentaje de rechazo y a su vez un menor flujo de GFD (gal/ pie²-día). La hidrólisis solo presenta un resultado significativo en la membrana que se mantuvo a 25 °C, ya que el poro es suficientemente grande para que la solución de hidrólisis penetre en la membrana ocasionando la apertura del poro.

Introducción

Las membranas se encuentran presentes en muchas de las actividades comunes desde las fisiológicas hasta industriales, y es en ésta en donde existe su mayor campo de aplicación, ya que son utilizadas para procesos químicos, biológicos, farmacéuticos, industria alimenticia, medio ambiente, etc.⁴

En el siglo XX, la tecnología de membranas progreso enormemente en el mercado comercial, el cual ha crecido rápidamente por todo el mundo. Para el presente siglo XXI, la tecnología de membranas tendrá que expandirse hacia nuevas tecnologías, las cuales llevaran a mejoras en el desarrollo y desempeño de sistemas de membranas, con el propósito de poder resolver los problemas de contaminación del agua.

Estudios realizados por Schwarz y colaboradores² demostraron que las dimensiones de los poros de las membranas de ultrafiltración de acetato de celulosa varían mediante el tratamiento térmico denominado “annealing”. Reportando que al tratar las membranas a temperaturas de 80 °C a 90 °C, se presenta una disminución en la densidad de los poros, vista como una disminución simultanea del promedio de tamaño de poros de la capa de rechazo ó película delgada y la capa densa porosa, dicho comportamiento se puede observar claramente al momento de su caracterización.

Debido a que el polímero tiene como característica un coeficiente de expansión negativo, esto genera como consecuencia un empaquetamiento más compacto del material en los segmentos de la molécula del polímero, propiciando con ello una reducción en el tamaño del poro, afectando las tasas de permeabilidad de agua pura y el porcentaje de remoción de NaCl, tal como reportó De Pinho⁵, quien realizó estudios colocando a las membranas en agua caliente a temperatura en el intervalo de 25 °C a 90 °C.

En este trabajo se presenta la preparación de membranas de ultrafiltración (UF) a partir de la mezcla de diacetato y triacetato de celulosa, su modificación mediante el proceso denominado “annealing” para obtener una membrana de ósmosis inversa y estudiar el flujo de permeado y el rechazo de NaCl.

Sección Experimental

La metodología propuesta consta de cinco partes. Iniciando con la obtención de la membrana, la modificación de las membranas mediante el método de “annealing”, la modificación del tamaño del poro de la membrana mediante una reacción de hidrólisis, para culminar con la caracterización de dichas membranas y comparar los resultados y establecer la existencia de mejoras en el sistema de procesos de separación por membranas.

Preparación de solución polimérica:

Para la fabricación de las membranas de ultrafiltración se requirió de una solución polimérica cuyos componentes son: triacetato de celulosa (CAE-435-75S; 9.75 % p/p), dicetato de celulosa (CA-398-30L; 6.77 % p/p), ácido maleico (3.09% p/p), acetona (24.88 % p/p), 1,4-dioxano (46.36 % p/p), metanol (9.17 % p/p).

Fabricación de membrana de ultrafiltración y modificación a ósmosis inversa:

La elaboración de la membrana se realizó en mediante el método de inversión de fases. La solución polimérica se esparció de manera uniforme sobre la sobre un soporte de tela texlon 66 cm x 30.48 cm (26.0 in x 12.0 in), el espesor de la navaja dosificadora fue de 178 μm (7 milésimas de pulgada), para después sumergirse en un baño de coagulación de agua destilada a 10 °C una velocidad de inmersión constante e igual a 0.025 m/s (5 pies/min).

Tratamiento de “annealing”:

La obtención de la membrana asimétrica de ósmosis inversa de acetato de celulosa, se obtuvo mediante el método de “annealing”, para ello la membrana fue colocada en un recipiente aislado con agua caliente, a temperatura constante durante un tiempo de inmersión de 5 min, a cuatro diferentes temperaturas de tratamiento (25 °C, 40 °C, 60 °C y 80 °C).

Reacción de hidrólisis:

Para llevar a cabo la reacción de hidrólisis en acetato de celulosa, se prepararon dos soluciones de 1 L que denominamos como la solución de hidrólisis y la solución neutralizante, la primera consiste en NaOH 0.1 M con CH₃OH 1% p/p y como solución neutralizante se preparó HCl 0.1 M

El procedimiento, Consiste en colocar una sección de membrana recortada de forma redonda entre el disco de teflón, vertiéndose sobre su cara de rechazo, 50 mL de la solución de hidrólisis (NaOH/CH₃OH), moviéndose y dejándose reposar por determinado tiempo de reacción (0 min, 3 min, 5 min 10 min y 30 min), al término de esto, se vierte sobre la membrana 50 mL de solución neutralizante (HCl) por un minuto y se enjuaga inmediatamente con agua destilada para eliminar cualquier exceso de reactivo.

Determinación del valor A de permeación:

Los análisis del valor A de permeación, se tomó una sección de la membrana de 3.5 cm x 8.5 cm (con una área de filtración de 20.02 cm²), la presión en la celda del sistema (Figura 1), se fijo 2.93 MPa (425 psi), y se recolectó el permeado después de 60 s de operación a 25 °C, A partir del volumen recolectado, se calculó el flujo en mL/min, para después ser convertidos a gal/pie²-dia.

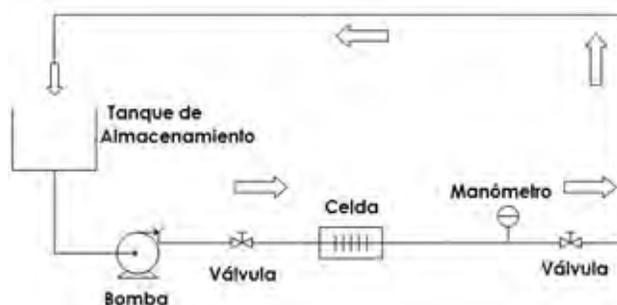


Figura 1. Sistema utilizado para la medición del valor A de permeación.

Proceso de ósmosis inversa:

Las pruebas de determinación del porcentaje de remoción de NaCl se realizaron con muestras de membranas de 3.3 cm x 8.4 cm (con un área de filtración de 27.72 cm²) las cuales se colocaron en el sistema de ósmosis inversa, para este experimento se preparó 30.0 L de solución de NaCl a 2,000 ppm y se operó a una presión de 2.93 MPa (425 psi), con un gasto volumétrico de 56.78 mL/s (0.90 gal/min) a 25 °C. Al término de la hora, se le adicionaron 300 ppm del coloide 189, a la solución de NaCl, y se volvió a hacer un muestreo del permeado y registró la conductividad dos veces más cada 45 min. Para la determinación del porcentaje de remoción de sal, se midió la diferencia en la conductividad del permeado y solución inicial reportada en mS/cm.

Peso molecular de corte (MWCO):

Para determinar el MWCO, la membrana se cortó en secciones de 3.5 cm x 8.5 cm (con una área de filtración de 19.32 cm²), y se filtró a través de ella una solución al 1.0% de sacáridos de peso molecular promedio conocido. La solución se preparó utilizando agua destilada, el pH de esta solución es alrededor de 6.7.

La solución de sacáridos se filtró a través de la membrana a 25 °C y 689.46 KPa (100 psi), durante 16 min, recolectando muestras de 1.0 mL en intervalos de 2 min registrando para cada muestra el flujo del permeado y su temperatura. La concentración de

azúcar en el permeado se determina por medio de la diferencia del índice de refracción, utilizando un refractómetro de Abbé

Microscopia de fuerza atómica (AFM):

La información de la topografía de las membranas, se obtuvo con un microscopio de fuerza atómica, Picole 5100 Agilent Technologies PicoScan 2100 Pico SPM.

Para el análisis de las membranas, la muestra fue ser tratada con una solución de glicerina (25% peso) y agua (75% peso), secada a temperatura ambiente y recortada, se montó sobre un soporte metálico con ayuda de cinta adhesiva de doble cara. El microscopio, se operó en el modo no contacto y el barrido a 155.49 KHz. La altura reportada es un promedio de la determinación de alturas individuales obtenidas de la morfología de cada membrana.

Resultados y Discusión

Los resultados del Valor A de permeación para las membranas con tratamiento de “annealing” a diferentes temperaturas aparecen en la Tabla 1. Este parámetro se ve claramente afectado por el cambio de la temperatura, la cual altera la estructura porosa de la membrana. La variación en el sugiere que a mayor temperatura a la cual se somete la membrana, el tamaño del poro se reducirá de forma gradual, ocasionando una disminución en el flujo de agua bajo las condiciones experimentales.

Tabla 1. Valor A de permeación a diferentes temperaturas de “annealing” de la membrana FL#8.

Temperatura de “annealing” °C	cm ³ /min ^a	A-value ^a g/(cm ² .s.atm.)	GFD ^a gal/ pie ² -día
25 °C	3.17	9.17x10 ⁻⁵	56.38
40 °C	2.13	6.15x10 ⁻⁵	37.82
60 °C	1.42	3.37x10 ⁻⁵	20.82
80 °C	0.90	1.80x10 ⁻⁵	11.15

^a 425 psi, 3.40 L/min

En la Figura 2. Se muestran los resultados de remoción de sal de las membranas de ósmosis inversa fabricada (a) a diferentes temperaturas de “annealing” y (b) a 25 °C a diferentes tiempos de reacción. Estos resultados muestran que la tendencia general es de un incremento en el porcentaje de rechazo de NaCl a medida que se incrementa la temperatura de “annealing”, que a su vez se puede observar con la tendencia de disminución en el flujo de permeado reportado en gal/pie²-día, al incrementar la temperatura.

Al final del ciclo de operación de casi tres horas, se logró remover alrededor de un 93 % de NaCl para la membrana con un tratamiento térmico de 25 °C y porcentaje de remoción aproximado del 98% para la membrana con una temperatura de 80 °C. A su vez el gasto volumétrico final para la membrana a 25 °C fue de aproximadamente 128.7 L/día (34 GFD) y 37.8 L/día (10 GFD) para la de 80 °C.

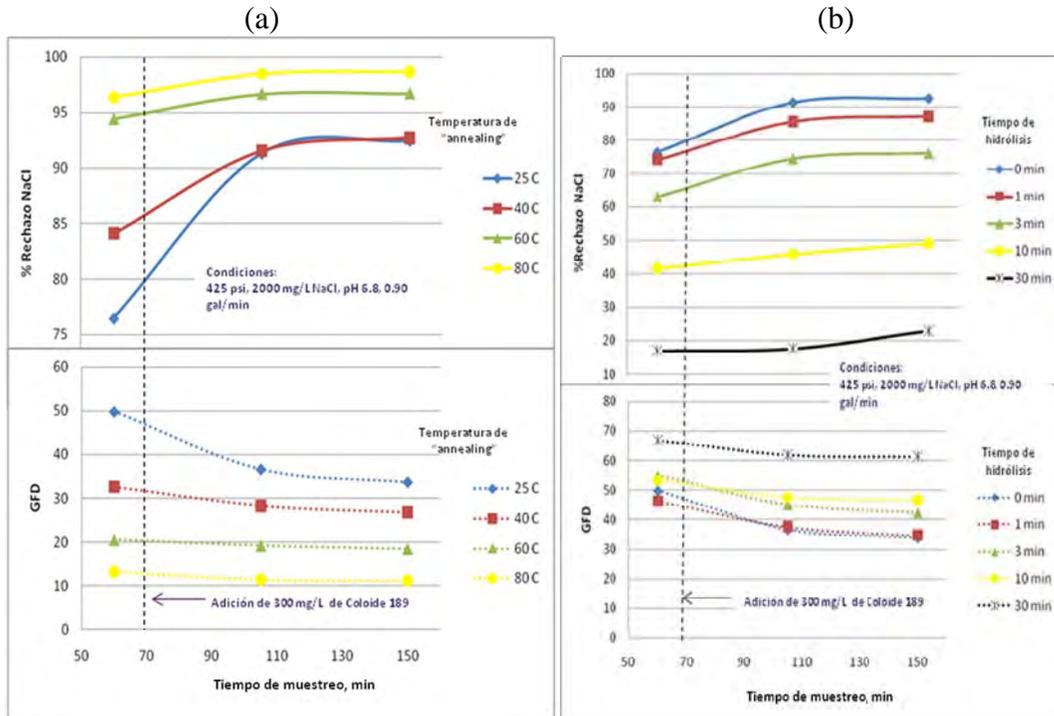


Figura 2. Desempeño de ósmosis inversa, de la membrana de mezcla de acetato de celulosa FL#8, (a) a diferentes temperaturas de “annealing” y (b) diferentes tiempos de reacción a 25 °C

La información recabada de la gráfica (b) reafirma la existencia de apertura en el poro conforme aumenta el tiempo de reacción, ya que la membrana con 30 min de reacción es la que presenta mejor resultado, al obtenerse un flujo volumétrico de aproximadamente 234.7 L/día (62 GFD) que a su vez representa un porcentaje de rechazo de sal aproximado de 23%.

Los resultados del peso molecular de corte se presentan en la Tabla 2. En ella se puede observar que las membranas de 25 °C sin hidrólisis y las de 80 °C con y sin tratamiento de hidrólisis remueven el 100 % de rafinosa, con lo cual se puede establecer que la distribución del tamaño del poro es menor de 342 g/mol. No obstante para el caso de la membrana con hidrólisis a 25 °C presenta un 85% de remoción de rafinosa, lo establece que la distribución de tamaño de poro es mayor a 594 g/mol.

Al analizar los resultados de la tabla se establece un peso molecular de corte de 594 a 342 g/mol para la membrana de 25 °C, por lo tanto a esta membrana se le puede considerar como una membrana de ultrafiltración y un peso molecular de corte de 342 a 180 g/mol para las membranas de 80 °C lo que clasificándolas como membranas de ósmosis inversa.

Tabla 2. Peso molecular de corte (MWCO) membrana FL#8.

Membrana con Temperatura “annealing” °C	Hidrólisis ^a (Si/No)	Rafinosa ^b (594.53) g/mol	Sacarosa ^b (342.30) g/mol	Dextrosa ^b (180.16) g/mol
25 °C	Si	85%	50%	30%
25 °C	No	100%	80%	72%
80 °C	Si	100%	92%	85%
80 °C	No	100%	95%	88%

^aLas membranas que presentan hidrólisis, tienen un tiempo de reacción de 30 min; ^b 100 psi

En la Figura 3 se muestran las microscopías de fuerza atómica, para las membranas con tratamiento de “annealing” e hidrólisis. En la Figura 3(a) se muestran las imágenes de las membranas sometidas a “annealing” a las temperaturas de 25, 40, 60 y 80 °C, en estas se puede observar el estado transitorio en la rugosidad promedio de las mismas. En la Figura 3(b) se muestra las imágenes de las membranas tratadas por “annealing” a 25 °C y 80 °C sometidas a tratamiento de hidrólisis por 30 minutos. En estas imágenes se puede observar claramente las zonas de ataque provocadas por la reacción de hidrólisis, las cuales nos rectifican la presencia de apertura en el poro, observada durante los experimentos de ósmosis inversa.

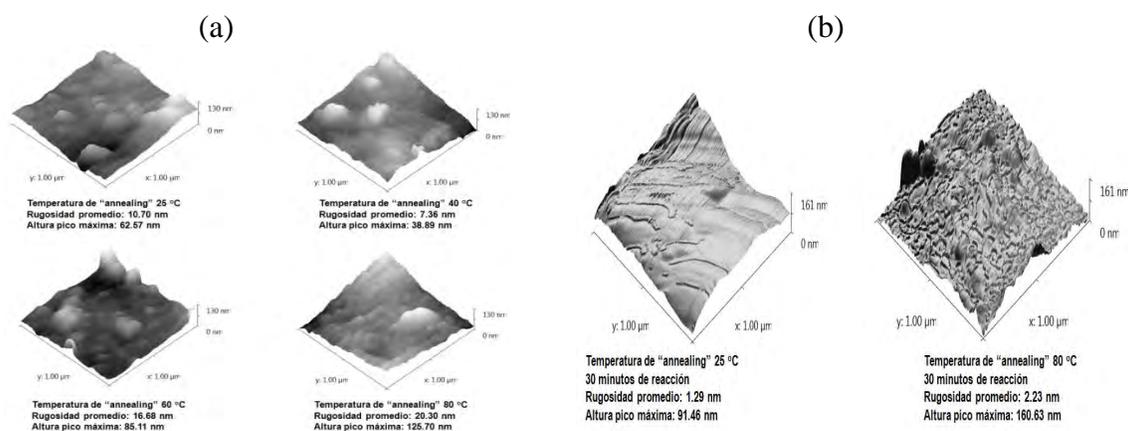


Figura 3. Micrografías de AFM de las membranas FL#8 (a) a diferentes temperaturas de “annealing” y (b) con 30 min de reacción a 25°C y 80°C. Área 1.00 µm x 1.00 µm.

Conclusiones

- Al incrementar la temperatura disminuye el tamaño del poro, esto hace que aumente el rechazo de NaCl pero a su vez decrezca el flujo de permeado.
- El tratamiento de hidrólisis es más evidente a 25 °C ya que la solución de hidrólisis logra romper la barrera de tamaño de la membrana, ocasionando la apertura del poro.
- La caracterización por AFM nos muestra que conforme se eleva la temperatura de “annealing”, la membrana se hace más rugosa, aumentando la rugosidad promedio.
- Las imágenes de AFM nos son útiles para afirmar el fenómeno de hidrólisis, al poderse observar claramente las zonas de ataque alcalino sufridas en la superficie de la membrana, lo cual confirma la existencia de apertura del poro de la membrana.

Agradecimientos

Se agradece al I.Q. Alejandro Vega Ríos (Centro de Graduados ITT, Laboratorio de Polímeros), el compartir su talento para la realización de las imágenes de AFM.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por el apoyo de beca de estudios de Maestría del autor (FJLG).

Referencias

1. A.M. Dave, S.S. Sahasrabudhe, B.V. Ankleshwaria, M.H. Mehta, *J. Membrane Sci.* 1992, 66, 79-87.
2. H.H. Schwarz, K. Richau, H.G. Hicke, *J. Membrane Sci.* 1987, 34, 283-293.
3. S.B. McCray, V.L. Vilker, K. Nobe, *J. Membrane Sci.* 1991, 59, 305-316.
4. El-Dessousky, H.T., Ettourney, H.M., *Fundamentals of Salt Water Desalination*; Elsevier Science B.V., Amsterdam Netherlands, 2002; 2-11.
5. M.N. De Pinho, *Desalination*, 1988, 68, 211-221.

"270" DESARROLLO DE MEMBRANAS HIBRIDAS EN BASE A POLIURETANO Y QUERATINA DE PLUMA DE AVE PARA LA REMOCION DE CROMO HEXAVALENTE Y ARSENICO EN AGUA.

Ana Laura Martinez-Hernandez, cylaura@yahoo.com, Departamento de Metal-Mecanica, Instituto Tecnológico de Queretaro, Mexico; Veronica Saucedo-Rivalcoba, vsaucedoriv@yahoo.com, Facultad de Quimica, Universidad Autonoma del Estado de Mexico; Gonzalo Martinez-Barrera, gonzomartinez02@yahoo.com.mx, Facultad de Quimica, Universidad Autonoma del Estado de Mexico; Carlos Velasco-Santos, carlosv@fata.unam.mx, Departamento de Metal-Mecanica, Instituto Tecnológico de Queretaro; Víctor Manuel Castaño, castano@fata.unam.mx, Centro de Fisica Aplicada Y Tecnologia Avanzada, UNAM.

Las plumas de ave, además de ser un residuo de la industria avícola han demostrado ser de gran utilidad en el desarrollo de diferentes materiales novedosos. Las plumas de ave son de utilidad como refuerzo de polímeros sintéticos y naturales, aunado a esto su capacidad de remover contaminantes ha sido reportada por algunos grupos alrededor del mundo. No obstante es necesario desarrollar materiales que puedan ser escalables para su uso en la remoción de contaminantes. En este trabajo se presenta la síntesis de novedosas membranas desarrolladas con poliuretano y queratina de pluma de ave. La queratina de pluma de ave es incorporada al poliuretano en diferentes formas, como fibra en solución, como queratina disuelta y como queratina dializada. Los resultados muestran que la forma de queratina influye de manera significativa en la conformación de las membranas y por ende en el tamaño de poro y celda de estos polímeros. La remoción de los contaminantes en el agua por medio de las membranas esta en función del tipo de queratina y la cantidad incorporada. Las membranas fueron estudiadas por Microscopia Electrónica de Barrido, Espectroscopia IR, Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis de Porosidad por BET. La cantidad de Cromo y Arsénico removido fue cuantificada por mediante Espectroscopia UV-Visible. Los resultados muestran que este tipo de membranas novedosas permiten la remoción de contaminantes en base a la queratina utilizada, la capacidad de esta para atrapar metales pesados y su contribución en la formación de la membrana.

MEMBRANAS PARA SEPARACIÓN CH₄/N₂. INFLUENCIA DE LA SEGREGACIÓN EN FASES EN LAS PROPIEDADES FINALES

A. Marcos¹, A. Tena¹, Á. E. Lozano¹, J. G. de la Campa¹, J. de Abajo¹, L. Palacio², P. Prádanos², A. Hernández²

¹ Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, España – amarcos@ictp.csic.es; ²Dpto. de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid.

Resumen – El papel del gas natural en la industria actual está ganando importancia debido a que es uno de los combustibles fósiles más limpios. Sin embargo, un estudio reciente muestra que parte de las reservas son de calidad inferior por su alto contenido en nitrógeno, y además, una parte de las reservas se encuentran en campos pequeños donde los procesos de destilación son rentables. Existe por tanto una oportunidad para nuevas tecnologías que puedan llevar a cabo esta purificación.

En este trabajo se presentan nuevas copoli(éter-imida)s basadas en poli(óxido de propileno) acabado en grupos amina en los que, mediante un tratamiento térmico adecuado, se obtiene una morfología de fases separadas que influye de forma determinante en sus propiedades físicas y de separación de gases.

Los copolímeros se sintetizaron mediante una polimerización clásica en disolución seguida de ciclación térmica. Por FTIR se comprobó la eficacia de la ciclación térmica, y por DSC y TMA se determinaron las temperaturas de transición de las fases segregadas durante el tratamiento térmico. La técnica de SAXS demostró la existencia de una morfología de fases separadas, y permitió seguir la evolución, a tiempo real, de la morfología de los copolímeros.

Las medidas de permeabilidad a gases de los copolímeros mostraron que el aumento en la proporción y longitud de la cadena de poliéter aumentó la permeabilidad, y que ésta, para un copolímero determinado, aumentó con el aumento en la temperatura de tratamiento térmico, al tiempo que los cambios en la selectividad para el par de gases CH₄/N₂ fueron despreciables. Para algunos de los copolímeros preparados, los valores de permeabilidad al CH₄ y de selectividad al par de gases CH₄/N₂ los postulan como candidatos para procesos industriales de purificación de gas natural

Introducción

El proceso de extracción de gas natural es muy costoso debido a varios factores como pueden ser la existencia de contaminantes en el propio gas, o la necesidad tecnológica de inyectar otro tipo de gas para así poder extraer a presión el propio gas. Generalmente cuando el problema tecnológico es el segundo, el gas elegido suele ser inerte, para no tener ningún problema de contaminación, y casi siempre el gas preferido es el nitrógeno. Por lo tanto, posteriormente serían necesarios procesos de separación del CH₄ del N₂ inyectado a elevada presión.

Poco a poco el papel del gas natural en la industria actual va cobrando mucha importancia debido al coste de extracción, sencillez de manejo, el agotamiento de otros combustibles fósiles y que es uno de los combustibles fósiles más limpios y respetuosos con el medio ambiente.

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos ligeros compuesto principalmente de metano, etano, propano, butanos y pentanos. Otros componentes tales como el CO₂, el helio, el sulfuro de hidrógeno y el nitrógeno se encuentran también en el gas natural. La composición del gas natural nunca es constante, sin embargo, se puede decir que su componente principal es el metano (como mínimo 90%). Bajo su forma comercializada, casi no contiene azufre y virtualmente no genera dióxidos de azufre (SO₂). Las emisiones

de dióxido de carbono (CO₂) son inferiores a la de otros combustibles fósiles (según Eurogas emiten entre 40-50% menos que el carbón y 25-30% menos que el petróleo).

Un reciente estudio muestra que el 20% de las reservas de gas natural son de *calidad inferior* debido al alto contenido de nitrógeno (10-30%). Además, mucho de este gas se encuentra en pequeños yacimientos, donde el tratamiento de destilación no es económico. Para evitar estos inconvenientes, en la actualidad se desarrollan procesos de separación de gases mediante membranas poliméricas, debido sobre todo a su alta aplicabilidad, buenas propiedades mecánicas, bajo coste y sencillo manejo.

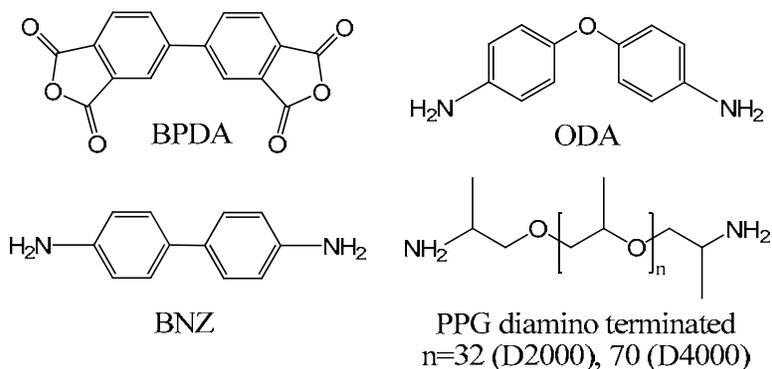
Una membrana ideal para mejorar la calidad del gas natural debería ser capaz de separar nitrógeno y metano con una buena selectividad. Sin embargo, esta separación de nitrógeno y metano es muy difícil para membranas poliméricas, ya que la mayoría de las membranas tienen casi la misma permeabilidad para ambos gases. Esto es debido a que el nitrógeno es el gas que difunde con mayor facilidad, debido a su tamaño ligeramente inferior, pero el metano es el gas con mayor coeficiente de solubilidad (gas más condensable), por lo que habitualmente ambos procesos se compensan.

En este trabajo se han identificado las poliimidas aromático-alifáticas como un material con buenas propiedades permeoselectivas para la separación de CH₄ del N₂. En concreto las poliimidas aromático-alifáticas con cadenas de poli(óxido de propileno) muestran un comportamiento adecuado para este fin, seguramente debido a la composición estructural, la cual debe favorecer el mecanismo de solubilidad para el CH₄, mientras que para el N₂ mantiene un comportamiento similar, el cual debe de estar controlado fundamentalmente por la difusividad a través de la membrana.

Puesto que lo habitual en las membranas densas es que la permeabilidad el N₂ sea cuanto menos similar, sino mayor, que la del CH₄, este tipo de polímero supone un importante avance, ya que se puede enfocar como si fuese una selectividad inversa, donde el componente que habitualmente es más permeable, como es en este caso el N₂, no lo es, y es el menos permeable el que tiene una mayor facilidad para pasar a través de la membrana.

Sección Experimental

Las poliimidas se prepararon por condensación del dianhidrido con dos diaminas diferentes, una aromática y otra alifática. El dianhidrido empleado fue el 3,3', 4, 4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA), la diamina alifática poli(óxido de propileno) (PPG) de Mn 2000 o 4000 g/mol, y la diamina aromática oxidianilina (ODA) o bencidina (BNZ). En el siguiente esquema se representan las estructuras de los monómeros.



Se llevó a cabo la reacción de polimerización en un matraz de tres bocas, bajo atmósfera de N₂, y con ayuda de un agitador mecánico. Una vez formado el ácido poliámico correspondiente, se filtró y se realizó el *casting* sobre un vidrio. Tras un día a unos 70 °C se procedió a la imitación térmica de la película formada a 120°C [1]. Sobre esta película se realizaron una serie de tratamientos térmicos, y las películas se caracterizaron por FTIR, TGA, DSC, TMA, SAXS, además de evaluar sus propiedades de permeación con un equipo barométrico a volumen constante y gases puros.

En la tabla 1 se recogen los polímeros sintetizados para este trabajo.

Tabla 1. Polímeros sintetizados

Poliéter/ diamina aromática	Relación en peso	Denominación
D2000/ODA	2/1	D2000 21
D4000/ODA	2/1	D4000 21
D4000/ODA	1/1	D4000 11
D4000/ODA	1/2	D4000 12
D2000+D4000/ODA	2(1/1)/1	D2000D4000 21
D2000+D4000/BNZ	2(1/1)/1	D2000D4000BNZ 21

Resultados y Discusión

Los resultados de FTIR demostraron que la imitación era completa (dentro de los límites de detección de la técnica) tras el tratamiento a 120°C para los copolímeros con una relación 2/1 entre las diaminas, mientras que para los copolímeros más rígidos, con relación 1/1 y 1/2, fue necesario llevar la película a temperaturas más altas.

Las curvas de TGA mostraron una degradación en pasos tras una pequeña pérdida inicial debida a restos de disolvente retenidos en la película. En un primer paso, entre aproximadamente 280 y 460°C tuvo lugar la pérdida de las cadenas alifáticas de PPG, y posteriormente, entre 460 y 800°C, la degradación de las cadenas de poliimida aromática.

Las medidas de DSC evidenciaron la existencia de una fase de poliéter con una Tg a bajas temperaturas. No se pudo detectar por esta técnica la transición vítrea de los segmentos de poliimida aromática.

La técnica de análisis termomecánico permitió determinar, a altas temperaturas (>170°C), la temperatura de transición vítrea de los segmentos de poliimida aromática, evidenciando la presencia de una fase separada enriquecida en segmentos de poliimida aromática. La Tg aumentó con el contenido de amina aromática en el copolímero, como es lógico ya que aumenta la longitud de los segmentos de poliimida aromática, y para un mismo copolímero, la Tg aumentó con la temperatura de tratamiento térmico de la película, lo que demostró que el tratamiento térmico mejoró la separación de fases de los segmentos alifáticos y aromáticos.

Los ensayos de SAXS en una fuente de radiación sincrotrón permitieron el seguimiento, a tiempo real, de la separación de fases de estos copolímeros con el calentamiento. En la figura 1 se muestra un ejemplo en el que se puede ver cómo, a cierta temperatura, la invariante relativa, que se relaciona con el grado de separación de las fases, aumenta, al tiempo que el valor del máximo de la curva de dispersión se desplaza a valores menores de q (vector de *scattering*), lo que implica que el espaciado entre las fases aumenta.

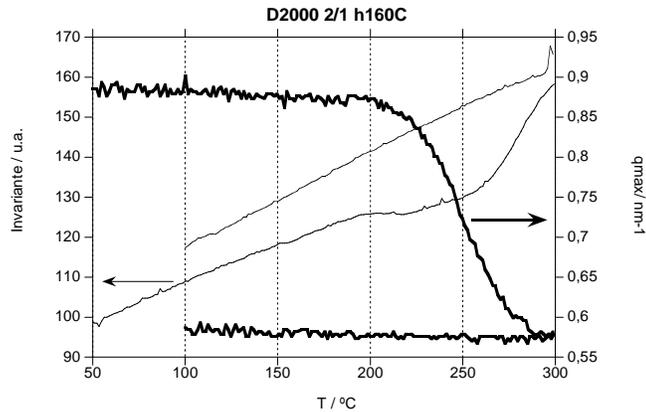


Figura 1. Cambios en la invariante relativa y en el valor del máximo de la curva de scattering con el tratamiento térmico para el copolímero D2000 2/1 tratado inicialmente a 160°C

La figura 2 muestra los resultados de permeación, mostrando claramente que al aumentar el contenido de poliéter, aumenta la permeabilidad, con la selectividad prácticamente constante, y que al aumentar la longitud del poliéter, aumenta la permeabilidad.

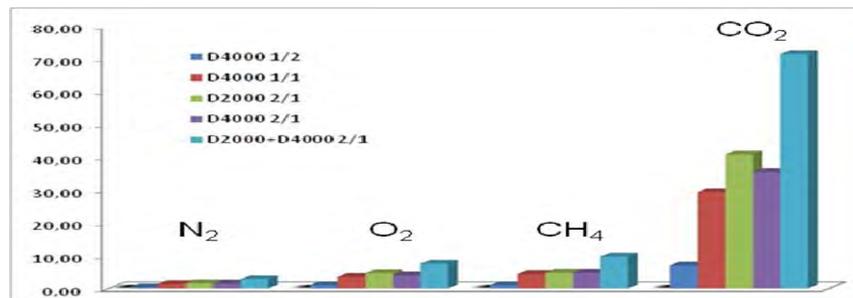


Figura 2. Permeabilidades de las muestras tratadas a 120°C a varios gases.

La mejora de la permeabilidad, y la prácticamente nula variación de la selectividad, reflejadas en las figuras 3 y 4 para el copolímero D2000D4000 2/1, con el tratamiento térmico del copolímero está relacionado con la mejora en la separación de fases.

Este método de segregación de fases parece producir un aumento de la fracción de volumen libre accesible a ambos gases aumentando la difusividad del gas de menor diámetro cinético, el nitrógeno. Simultáneamente, este mayor volumen libre posee una mayor superficie con afinidad por el gas más condensable, el metano [2].

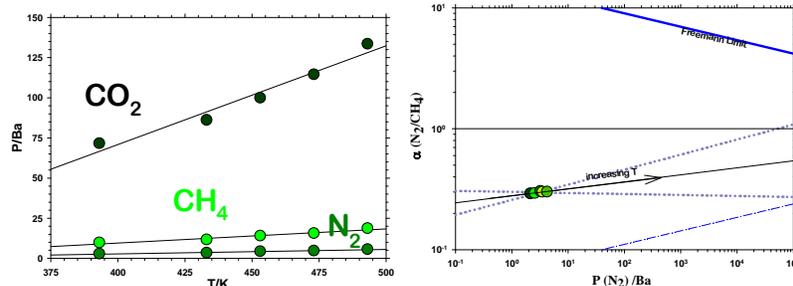


Figura 3 (izq). Evolución de la Permeabilidad con la T de tratamiento.

Figura 4 (dcha). Selectividad N₂/CH₄ y extrapolación de la predicción de Freeman si se comportaran en el orden lógico [3].

En la figura 5 se observa que la difusividad para ambos gases mejora con el tratamiento térmico. En el caso de la solubilidad, figura 6, se observa las variaciones del parámetro S con la temperatura de tratamiento. Se distingue claramente que el citado tratamiento aumenta la solubilidad al metano en mucha mayor cuantía que respecto al N₂. El balance de ambos efectos está bastante desequilibrado a favor de los efectos de solubilidad dando una selectividad neta que favorece al metano sobre el nitrógeno.

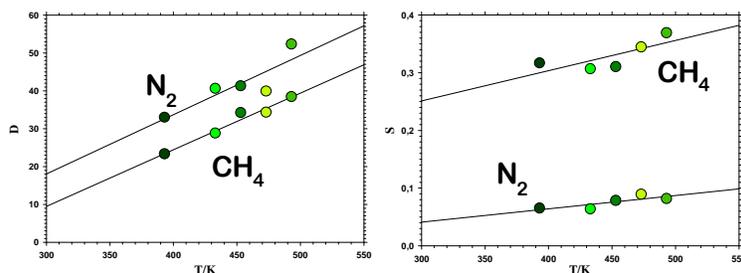


Figura 5 (izq). Variación de la difusividad con la T de tratamiento.

Figura 6 (dcha). Variación de la solubilidad con la T de tratamiento.

Finalmente, las membranas que se utilizan industrialmente para separar nitrógeno del gas natural operan a bajas temperaturas. Por ello, y tratándose de un proceso controlado por solubilidad cabe suponer que estas nuevas membranas basadas en PPO al ser evaluadas en mezclas reales, así como a relativamente bajas temperaturas, posean selectividades mejores que las obtenidas en este trabajo.

Conclusiones

Se han obtenido nuevas copoliimididas aromático-alifáticas que incorpora cadenas de PPO. Este sistema, que se segrega en fases, posee excelentes propiedades de separación metano/nitrógeno. Además, la aplicación de tratamientos térmicos a esta membrana por debajo de la temperatura de degradación de las unidades de PPO, produce un aumento de la permeabilidad al metano, sin que se observen pérdidas importantes de su permeoselectividad. Estos polímeros, debido a sus notables selectividades, pueden ser empleados industrialmente gracias a la reducción de los costes derivados de los procesos de purificación del gas natural.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de la CICYT (MAT2008-00619/MAT). Alberto Tena agradece al CSIC la beca JAE predoctoral. También se agradece a Francois Fauth y a Ana Labrador su inestimable ayuda en la línea BM16 del ESRF de Grenoble, y al Ministerio de Ciencia e Innovación el apoyo financiero para acceder a la línea.

Referencias

1. A. Marcos-Fernández; A. Tena; A.E. Lozano; J.G. de la Campa; J. de Abajo; L. Palacio; P. Prádanos; A. Hernández *Eur. Polym J.* artículo aceptado.
2. J.H. Petropoulos en *Polymeric Gas Separation membranes*, D.R. Paul y Y.P. Yampol'skii, Eds; CRC Press, Boca Raton, FL., 1994; Cap. 2, 17-81.
3. B.D. Freeman *Macromolecules*, 32 (1999), 375.

TÓPICOS GENERALES

EVALUACIÓN DE UN HIDROGEL ENTRECruzADO DE QUITOSANO Y CELULOSA EN LA ADSORCIÓN DE UN COLORANTE AZUL DE USO TEXTIL

C. E. Martínez-Mercado¹, M. C. Díaz Nava¹, R. E. Zavala Arce¹, C. R. Muro Urista¹, B. García Gaitán¹, R. E. Ortega Aguilar¹

¹ Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Instituto Tecnológico s/n, Ex-Rancho La Virgen Metepec, México, C.P. 52140, México - edwardk49@gmail.com, cdiaz@ittoluca.edu.mx, rzavalaa@ittoluca.edu.mx, claudiamuro@hotmail.com, beatrizggmx@yahoo.com, reortega05@yahoo.com.mx

Este trabajo presenta los resultados de la evaluación de la remoción de un colorante azul de uso textil mediante un hidrogel de quitosano-celulosa entrecruzado con etilenglicol diglicidil éter (EGDE). Primeramente se sintetizó el hidrogel quitosano-celulosa entrecruzado con EGDE, para posteriormente utilizarlo en llevar a cabo estudios de cinética de adsorción del colorante azul comercial en soluciones acuosas así como obtener tres isotermas de adsorción. Estos estudios se llevaron a cabo en un sistema en lote y a diferentes temperaturas. Los resultados mostraron que fue posible obtener un hidrogel entrecruzado, capaz de adsorber el colorante en estudio y así mismo los estudios de cinética de adsorción permitieron concluir que el proceso de remoción que se lleva a cabo es mediante quimisorción y que la superficie del hidrogel que actúa como adsorbente presenta sitios energéticos homogéneos

Introducción

Actualmente existen grandes problemas ambientales en relación al agua. Su desmedido consumo y contaminación, es un tema de interés en el tratamiento de los efluentes residuales, no sólo como una medida para disminuir la contaminación, sino para considerar su reuso y abastecimiento como agua potable. Uno de los contaminantes del agua, considerado de tipo estético y para el cual no existe una normatividad para su control en nuestro país son los colorantes, lo cual éste último resulta de considerarse debido a la toxicidad que algunos de ellos presentan individualmente o al reaccionar con otras sustancias que se encuentran en los efluentes o cuerpos receptores, además que su presencia en el agua restringe el paso de la luz solar, inhibiendo los procesos fotosintéticos [1]. La mayor problemática de la contaminación por color ha sido considerada en los efluentes industriales textiles y de fabricación de pigmentos, encontrando después a los farmacéuticos y alimenticios, entre otros [2]. Los problemas antes mencionados que originan los colorantes ha llevado a diferentes trabajos a ocuparse de esta problemática, mas sin embargo la mayoría de los tratamientos actualmente empleados representan una forma de eliminación del color del agua con poca sustentabilidad ambiental y económica. Una de las alternativas que está teniendo auge en los últimos años es la adsorción con biosorbentes de bajo costo [3]. Por lo que el objetivo de este trabajo fue evaluar la capacidad de adsorción de un hidrogel de quitosano y celulosa entrecruzado hacia un colorante azul de uso textil.

Sección Experimental

Síntesis de esferas de hidrogel entrecruzadas

La síntesis del hidrogel sintetizado se llevó a cabo mediante el método de Li y Bai [4]. Esta consistió en agregar 1 g de quitosano (Aldrich, 75% desacetilado) a 50 mL de una solución de ácido acético (J.T. Baker) 0.4 M, a 70 °C por 4 h a 250 rpm. Al término de las cuatro horas se adicionó 1 g de celulosa (Sigma) y se dejó homogeneizar durante 5 h a la misma velocidad. Una hora antes de finalizar la reacción se agregaron 10 mL de la solución de ácido acético 0.4 M; esta parte se realizó

a temperatura ambiente. Posteriormente se procedió a gotear la mezcla en 100 mL de solución de NaOH 1 M, para formar esferas de hidrogel Q-C con jeringas de 1 mL de calibre 20G, agitando la solución a una velocidad de 60 rpm. Acabado el goteo, se dejaron las esferas 12 h, en agitación constante (60 rpm) y a temperatura ambiente. Al concluir el tiempo, las esferas se sacaron de la solución de NaOH y se procedió a su lavado con agua desionizada (DI) hasta que el agua de lavado presentara un valor de pH igual a la del agua DI limpia. Para el entrecruzamiento se utilizó el EGDE (al 50% Aldrich) como entrecruzante. Se requirió de 7 mL de hidrogel, 25 mL de agua desionizada y 0.1 mL de EGDE. El pH de la solución que contenía a las esferas se ajustó a 12 mediante la adición de NaOH 0.1 M; esta solución se llevó a calentamiento hasta alcanzar una temperatura de 70 °C. A esta temperatura se agregó el EGDE y se dejó reaccionar durante 6 h a dicha temperatura con una agitación lenta. La reacción se llevó a cabo en una atmosfera inerte de N₂.

Después de las 6 h de reacción, las esferas entrecruzadas fueron retiradas del recipiente que las contenía y se transfirieron a un vaso de precipitado con 100 mL de agua DI. El pH se ajustó a 6 mediante lavados ultrasónicos con duración de 10 minutos cada uno. Posteriormente las esferas recibieron un último lavado con agua DI.

Cinética de adsorción

Para el experimento de la cinética de adsorción se colocaron 10 mL de una solución de 100 mg/L de colorante azul comercial, en viales plásticos y a cada uno de estos se le colocó una fracción de 100±10 mg de hidrogel. Inmediatamente después los viales se introdujeron en el agitador de orbital Marca Heidolph Unimax 1010 a 25 °C y a 150 rpm para propiciar la adsorción durante los tiempos de contacto establecidos en el rango de 0.25 a 72 horas. El estudio realizó en un sistema en lote y por duplicado y se emplearon modelos simplificados de pseudo primer orden (Lagergren), pseudo segundo orden (Ho) y de Elovich para identificar los factores determinantes de la velocidad de adsorción.

Isoterma de adsorción

Se determinaron 3 isotermas de adsorción a diferentes temperaturas: 25, 35 y 45 °C. A cada vial se le agregaron 10 mL de solución acuosa de colorante azul comercial en concentraciones que variaron de 100 a 1000 mg/L y 100±10 mg de hidrogel. Estas se dejaron en contacto durante 48 h a 150 rpm y se realizaron a cada una de las temperaturas mencionadas. Los experimentos se realizaron por duplicado.

Después del periodo de contacto se separó el hidrogel de la solución con colorante. A esta solución sobrenadante se le cuantificó la concentración de colorante con el espectrofotómetro UV/Visible marca Spectronic Genesys 20 midiendo su absorbancia a 603 nm.

La evaluación de los datos de las isotermas se realizó empleando los modelos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich. Para la elección del modelo al que los datos mejor se ajustaron se consideró el coeficiente de determinación r^2 .

La nomenclatura de los modelos cinéticos e isotermas empleados es la siguiente:

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 solut 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 la figura 1 se muestra la capacidad de adsorción del hidrogel a los diferentes tiempos de contacto. Los datos graficados indican que a 25 °C, el hidrogel presenta la máxima remoción aproximadamente a las 48 horas, posteriormente la adsorción se estabiliza y se obtiene una remoción promedio del 98.97 % de la concentración inicial del colorante.

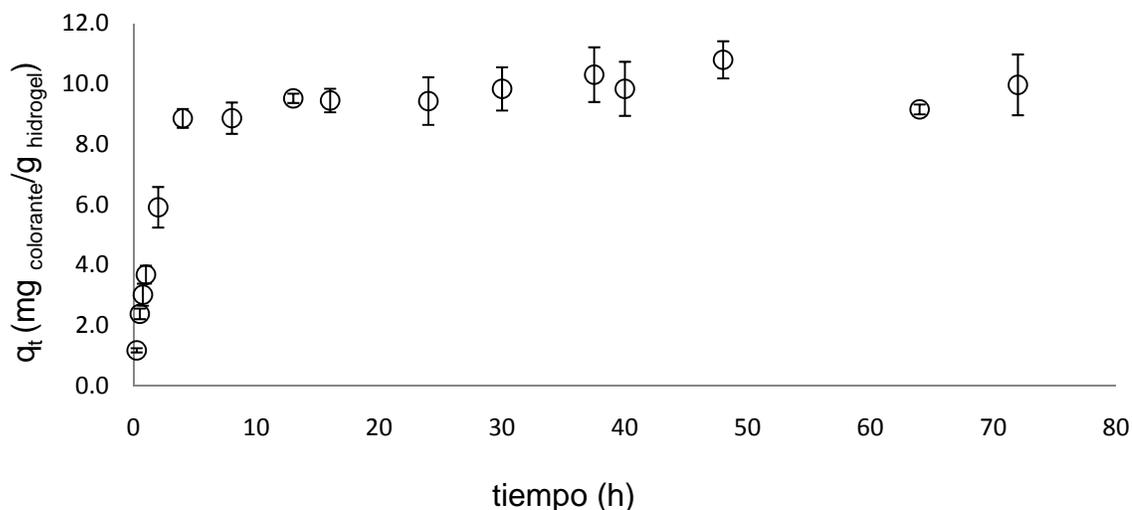


Figura 1. Cantidad de colorante removido respecto al tiempo a 25 °C a 72 hrs.

Estos datos se ajustaron a los modelos cinéticos de Ho, Lagergren y Elovich. En la tabla 1 se presentan los resultados obtenidos en el ajuste a los modelos cinéticos.

Tabla 1. Sumario de los resultados obtenidos de los modelos aplicados a cinética de adsorción a 25 °C.

Modelo	Ecuación	Parámetros
Pseudo-primer orden (Lagergren)	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$ <p align="center">[5]</p>	$r^2 = 0.98167$ $k_1 = 0.49395 \text{ h}^{-1}$ $q_e = 9.75946 \text{ mg g}^{-1}$

Pseudo-segundo orden (Ho)	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ [6]	$r^2 = 0.9937$ $k_2 = 0.08951 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ $q_e = 10.0502 \text{ mg g}^{-1}$
Modelo de Elovich	$q_t = \alpha + 2.303\beta \text{Ln } t$ [6]	$r^2 = 0.8954$ $\alpha = 4.2456 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $\beta = 0.70621 \text{ g mg}^{-1}$

Los resultados presentados en la tabla 1 muestran que el mejor ajuste se obtuvo con el modelo de pseudo-segundo orden (Ho). Con el modelo de Lagergren se obtuvo un ajuste aceptable mientras que para el modelo de Elovich no se presentó un ajuste satisfactorio.

Los modelos aplicados a las isotermas de adsorción a 25, 35 y 45 °C se resumen en la tabla 2, en la cual se presenta cada uno de los modelos, la ecuación del modelo, el software empleado para el ajuste de los datos experimentales y los parámetros obtenidos.

Tabla 2 Sumario de los resultados obtenidos de los modelos aplicados a las isotermas de adsorción a 25, 35 y 45 °C.

Modelo	Ecuación	Parámetros a 35°C	Parámetros a 35°C	Parámetros a 45°C
Modelo de Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{a_L}{k_L} C_e + \frac{1}{k_L}$ [7]	$r^2 = 0.997$ $k_L = -66.66 \text{ L g}^{-1}$ $a_L = -2.6 \text{ L mmol}^{-1}$ $q_m = 25.6384 \text{ mg g}^{-1}$	$r^2 = 0.998$ $k_L = -76.92 \text{ L g}^{-1}$ $a_L = -2.85 \text{ L mmol}^{-1}$ $q_m = 27.05 \text{ mg g}^{-1}$	$r^2 = 0.9938$ $k_L = -5.2356 \text{ L g}^{-1}$ $a_L = -0.2565 \text{ L mmol}^{-1}$ $q_m = 20.411 \text{ mg g}^{-1}$
Modelo de Freundlich	$q_e = K_F C_e^{b_F}$ [8]	$r^2 = 0.42366$ $k_F = 29.032$ $b_F = -0.02415$	$r^2 = 0.6941$ $k_F = 31.8995$ $b_F = 0.05132$	$r^2 = 0.8887$ $k_F = 38.5268$ $b_F = 0.12806$
Modelo de Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{n_{LF}}}{1 + a_{LF} C_e^{n_{LF}}}$ [9]	$r^2 = 0.4211$ $k_{LF} = 17.91$ $a_{LF} = -0.383 \text{ L mmol}^{-1}$ $n_{LF} = -0.0149 \text{ mmol}^{-1} \text{ L g}^{-1}$	$r^2 = 0.70782$ $k_{LF} = 2149.72$ $a_{LF} = 69.772 \text{ L mmol}^{-1}$ $n_{LF} = 0.727 \text{ mmol}^{-1} \text{ L g}^{-1}$	$r^2 = 0.9197$ $k_{LF} = 1590.335$ $a_{LF} = 50.009 \text{ L mmol}^{-1}$ $n_{LF} = 0.721 \text{ mmol}^{-1} \text{ L g}^{-1}$

El modelo matemático que mejor ajuste presentó para los tres estudios de isotermas fue el de Langmuir, pues los coeficientes de determinación en los tres experimentos de adsorción presentaron

los valores más elevados: 0.997, 0.998 y 0.9938 a temperaturas de 25, 35 y 45 °C respectivamente. Este modelo considera que la superficie del adsorbente presenta sitios energéticos homogéneos.

Conclusiones

El hidrogel entrecruzado adsorbe una cantidad importante de colorante comparado con los de otros trabajos. Se removió un 96.98% del colorante en un tiempo de 24 h.

La capacidad máxima de remoción del colorante con el hidrogel Q-EGDE-C se alcanza desde la sorción a una concentración inicial de 200 mg/L y se mantiene hasta 1000 mg/L a 25 °C.

De los modelos aplicados a la cinética de adsorción el modelo de pseudo-segundo orden de Ho fue el que mejor se ajustó. Este modelo establece que se presenta la formación de enlaces fuertes entre el adsorbato y el adsorbente, con lo que se puede suponer que el proceso de remoción de colorante con hidrogel Q-EGDE-C es de quimisorción.

De los modelos aplicados a los resultados de la isoterma de adsorción, el de Langmuir fue el que describió mejor al proceso de remoción. Este modelo considera que la superficie del adsorbente presenta sitios energéticos homogéneos.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) a través del proyecto No. 61885 y al proyecto Adsorción de compuesto químicos de interés ambiental con hidrogeles y zeolitas financiado por la Dirección General de Educación Superior Tecnológica (DGEST). Así mismo a esta última dependencia por la beca otorgada al C. Martínez mediante el programa de Integración de alumnos a la investigación científica y tecnológica 2008.

A los laboratorios N2 y G del Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica el Instituto Tecnológico de Toluca, por las facilidades prestadas para la realización de esta investigación.

Referencias

1. T. Mahmood; C. Chen; I. Liu; D. Zhao; W. Ma; J. Lin; J. Zhao *J. Env. Sci.* 2009, 21, 263.
2. C. Muro; J. Escobar; R.E. Zavala; M. Esparza; J. Castellanos; R.M. Gómez; M. García. *Rev. Int. de Cont. Amb.* 2009, 25, 229.
3. D. Wesenberg; I. Kyriakides; S.N. Agathos. *Elsevier B.V.* 2003, 162
4. N.Li; R. Bai. *Elsevir B.V.* 2004.237-247.
5. M. Benavente, Licentiate Thesis, Royal Institute of Technology Department of Chemical Engineering and Technology, 2008.
6. S. Ho. *Elsevier B.V.* 2006, 682-684.
7. W. Weber. Control de la calidad del Agua. Procesos fisicoquímicos. Ed. Reverté, España, 2003;210.
8. S. Ramalho. Tratamiento de aguas residuales. Ed. Reverté, España, 1996;586.
9. C. Gerente; V. Lee; P. Le Cloirec; G. McKay. *Critical Rev. in Env. Sc. and Tech.* 2007,37:1, 48.

A NEW METHOD TO OBTAIN GEL TIME

F. Calderas*¹, Luis Medina-Torres¹, E. Herrera-Valencia², G. Sanchez-Olivares³, A. Sanchez-Solis³ and O. Manero³

¹Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico

²Department of Chemical Engineering, McGill University, Canada

³Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico

Corresponding author: faustocg@correo.unam.mx

Abstract

A new technique to estimate the gel time for hydrogels is presented. The technique is based in estimating the relaxation dynamics of gels in a test called instantaneous stress relaxation, once the relaxation data is obtained ($G(s)$ vs time), a Fourier transform is performed on the data to obtain frequency response in terms of storage and loss modulus from which crossover time is easily calculated. Data for a xhantan gum gel is presented. This technique has been applied elsewhere to molten polymer nanocomposites and it has been show to represent accurately the frequency response of the materials (1, 2).

Introducción

Estimating gel time for different kinds of hydrogels has proved to be a tedious task. A common procedure is to follow the evolution of the dynamic storage modulus (G') over time and record the time necessary for this parameter to reach a steady state as the gel time. Experience has shown that this is not always accomplished even at large periods of time ($t > 15$ hr). Usually, the value of G' after a period of 15 hours is considered a good estimation of this parameter. Another way to estimate the gel time is to analyse the linear viscoelastic behaviour of the gel at the end of the gel cure period and to report the inverse of the frequency at which storage and loss modules have the same value ($G'=G''$). Nevertheless, background noise at low torques has been reported to be a problem when determining the crossover point (3).

Instantaneous stress relaxation is measured in a controlled stress rheometer (TA Instruments AR-2000 series). In this test, an initial small-amplitude strain is applied to the sample during a period t_l (which depends on the rheometer). This period in the present case is about 0.05 s. Then, for all $t > t_l$, the stress is allowed to relax. The stress relaxation modulus $G(t)$, i.e., the shear stress divided by the applied strain, is plotted versus time. A constant relaxation slope is attained after a few minutes (1 to 3 min). A Fourier transformation is applied on the relaxation curves to obtain frequency data (storage and loss modules), and extension in the range of frequency has been observed as compared to that obtained from direct linear viscoelastic measures (G' and G'' versus frequency)

Resultados

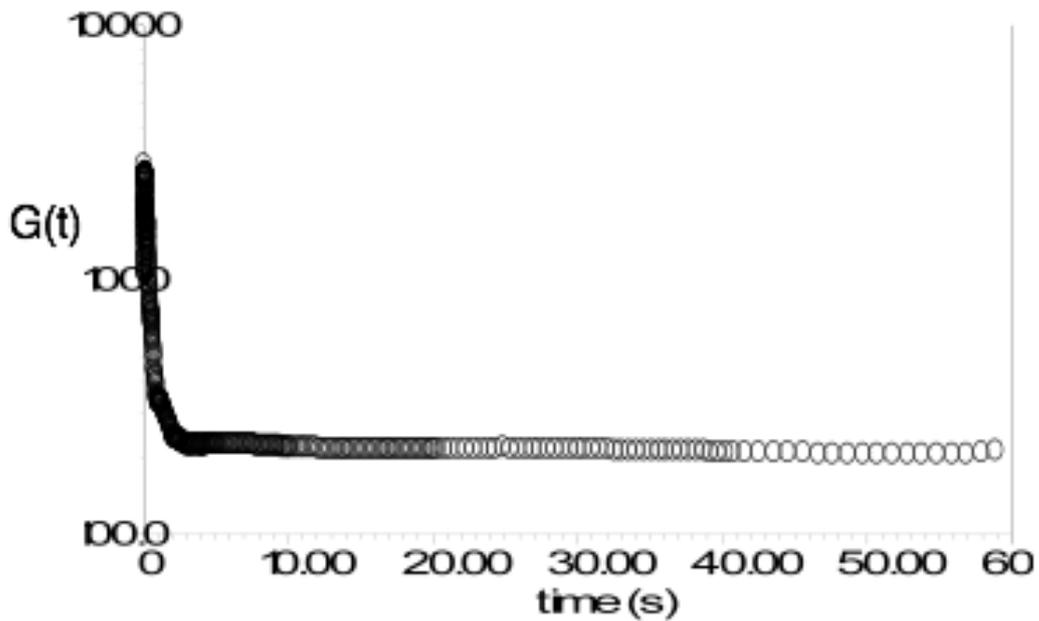


Figure 1. Instantaneous stress relaxation for 0.5% xanthan gum hydrogel

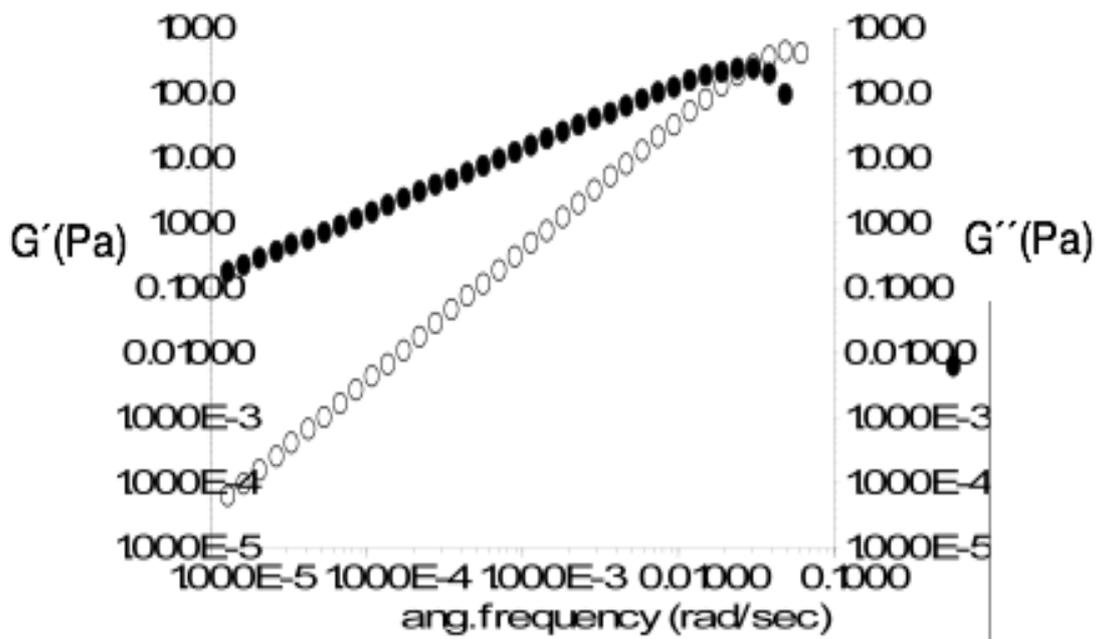


Figure 2. Fourier transform for data presented in figure 1.

Conclusions

A simple technique is presented to estimate gel time. This technique can be applied to any kind of gels even for highly rigid gels since applied deformation is very low and it is applied during a brief period of time ($t=0.05$ s) after which material is allowed to relax.

REFERENCES

- [1] Zhang Q, Archer L A. *Langmuir* **18**, 70435 (2002).
- [2] Calderas F, Sanchez-Solis A, Maciel A, Manero O. *Macromol. Symp.* **283-284**. 354 (2009)
- [3] Tecante A, Doublier J L. *Carbohydrate Polymers.* **49**, 177 (2002).

**QUÍMICA DE RADIACIONES EN POLÍMEROS, POLÍMEROS CONDUCTORES Y SUS
APLICACIONES**

pH /temperature responsive behavior of a novel copolymer of (PP-g-DMAEMA) AAc

¹G. M. Estrada-Villegas and ¹E. Bucio

¹*Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F. México. (gethzemani.estrada@nucleares.unam.mx), (ebucio@nucleares.unam.mx)*

Summary- Stimuli- responsive polymers presented a sharp change in properties upon a slight variation in environmental conditions. pH and thermo-sensitive graft was prepared by using a Polypropylene (PP) as the film matrix. Onto this film monomers N', N- dimethyl amino ethyl methacrylate (DMAEMA) and acrylic acid (AAc) were grafted by direct and indirect irradiation method by two step, using a ⁶⁰Co γ -source. Due to the acid and basic nature from the conforming monomers, behavior was studied in presence of different buffers solutions. Many films with different graft percentages from AAc with invariable graft percentage of DMAEMA were prepared, these films showed a critical pH point at different temperatures. Swelling percentage showed dependence in the AAc content and pH, also a LCST was observed at lower AAc content. A study of loading and release of vancomycin with a modified film at room and body temperature was carried out.

Introduction

Grafting is a well-known method for the modification of chemical and physical properties of the surfaces of polymers [1]. Some desirable properties such as pH sensitivity can be obtained in many of polymers by the grafting method [2,3]. Ionizing radiation is a useful technique for this type of graft copolymers, since it is possible to modify materials especially in relevant specific changes of chemical properties as well as improving the mechanical properties [4-8]. The sensitive materials, known for these properties, are varied and this response to a slight environmental variation can be used for the preparation of the so-called intelligent drug delivery. This type of drug delivery mimics the biological behavior of a crude form in which an external stimulus leads to a change in their properties [9]. The ionizable polymers with a pKa value between 3 and 10 are candidates for pH-sensitive systems. Weak acids and bases as carboxylic acids and amines must have a change in their ionization state before the change takes place [10].

Temperature responsive polymers such as 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate (DMAEMA) exhibit a volume phase transition at a certain temperature, which cause a sudden change in the solvation state. Polymers that become insoluble upon being heated, have a so-called lower critical solution temperature (LCST) [11]. Most applications use the variation of room temperature to body temperature e.g. in order to produce a change in the physical properties. The combination of thermo-responsive polymers and pH responsive monomer, such as DMAEMA and acrylic acid (AAc) respectively, yields double responsive copolymers from monomers. The graft

copolymerization of binary DMAEMA and AAc, both pH-sensitive monomers, was carried out in films of polypropylene (PP) in two individual steps using a gamma radiation source ^{60}Co . The aim of this work was to obtain graft binary copolymer for biomedical applications.

Experimental

Materials

Polypropylene films (PP) from PEMEX, 60 μm thickness and 1x5 cm in size were washed in methanol for 5 h and then dried in vacuum oven overnight to a constant weight. 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate was obtained from Aldrich Chemical Co. USA and was distilled under reduced pressure. Acrylic acid was supplied from Aldrich and distilled under vacuum before use. Toluene and methanol from Baker were used as solvents. Boric acid, citric acid and trisodium orthophosphate 12 H_2O from Baker were employed in the preparation of the buffer. Vancomycin was used as the model drug release.

Preparation of (PP-g-DMAEMA)-gAAc

Several (PP-g-DMAEMA)-gAAc were obtained by gamma radiation induced grafting copolymerization by two steps (direct and indirect method DMAEMA/AAc respectively) with different percentage concentrations in toluene/water using ^{60}Co gamma rays, at a steady dose of 20kGy for AAc and a variable dose for DMAEMA, at a dose rate of 10.5 kGy/h. After the copolymerization was carried out, all samples were washed in each further step with toluene (first step) and water (second step) to remove the unreacted component and any present homopolymer. Afterwards the samples were left in an atmosphere of dry air at room temperature producing different percentages of graft from AAc and 100 % graft from DMAEMA.

Preparation of buffer solutions of different pH's

0.2M/0.05M (boric acid/citric acid) and 0.1 M (trisodium orthophosphate 12 H_2O) were used to prepare buffer solutions within the range of 2.0 to 12.0.

Swelling study

Different grafting percentages films were soaked in buffer solution of different pH values within the range of 2 to 12 at 23°C and 37 °C. The swelling percentages were determined from the following equation:

$$Y_g(\%) = 100 \left(\frac{W_g - W_o}{W_o} \right) \quad (\text{Equation 1})$$

Where W_g and W_o are the weights of the grafted and initial films respectively.

Critical pH point determination

The critical pH point was determined by swelling at 23 °C and 37 °C between 2 and 12 for different DMAEMA/AAC content. Each sample was submerged into different buffer solution for 1h and afterwards the weight was recorded.

LCST determination

The LCST was determined by DSC analysis. DSC system of type TA Instruments 2010 under nitrogen atmosphere was used in this study. The temperature range was from 25 to 60°C at a heating rate of 5 °C/min. The analyzed sample was previously soaked in water (24 h before).

Preparation of Vancomycin –loaded film

The (PP-g-DMAEMA)-g-AAC films were soaked in a buffer solution pH 8. Afterwards the dried films were soaked into drug solution (0.4 mg/mL vancomycin /water) at room temperature until equilibrium (5 days) was reached. The drug loaded films were dried at room temperature for 48 h.

Release of Vancomycin

PP-g-DMAEMA)-g-AAC films loaded with Vancomycin were left to swell in buffer solutions of pH 7.2. A 1 mL sample was withdrawn on defined time intervals in order to follow the releasing process and after the measure was recorded, the sample was restored to the solution. The measurements were carried in UV spectrophotometer $\lambda = 280\text{nm}$ [12].

Result and Discussion

Critical pH

Figure 1 shows the determination of critical pH point of different percents grafts determined through a swelling test. Table 1 shows the radio grafting for both monomers determined gravimetrically with equation 1. The composition of the polymer is a first factor that determinates the behavior on swelling of the copolymer. At low pH values, DMAEMA and AAC are neutral, which means that there will be some adsorption of water about 50% of swelling in samples C, D and E but it is not significant. When pH increases, the swelling percentage increases in almost all samples. It is quite obvious that when pH increases, those samples possessing a greater amount of AAC will present an increase in the swelling percentage values in almost all samples. The explanation for this behavior is that AAC tends to be loaded and therefore interacts more effectively with the solvent. These results can be explained in the light of the ionization of carboxyl groups from AAC and amino from DMAEMA as the swelling of the film increases due to an increase in osmotic pressure and the repulsion of the charges in AAC chains [13].

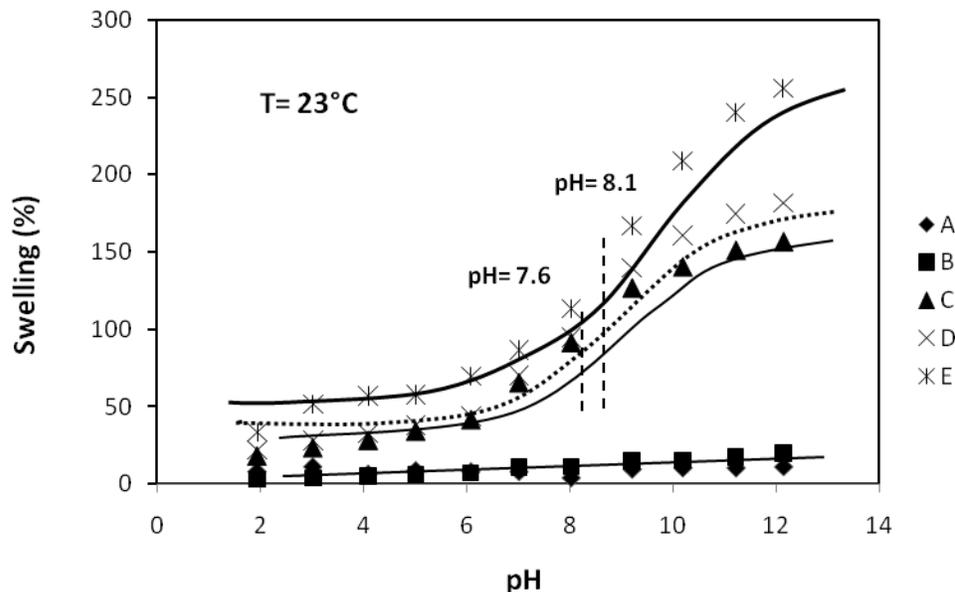
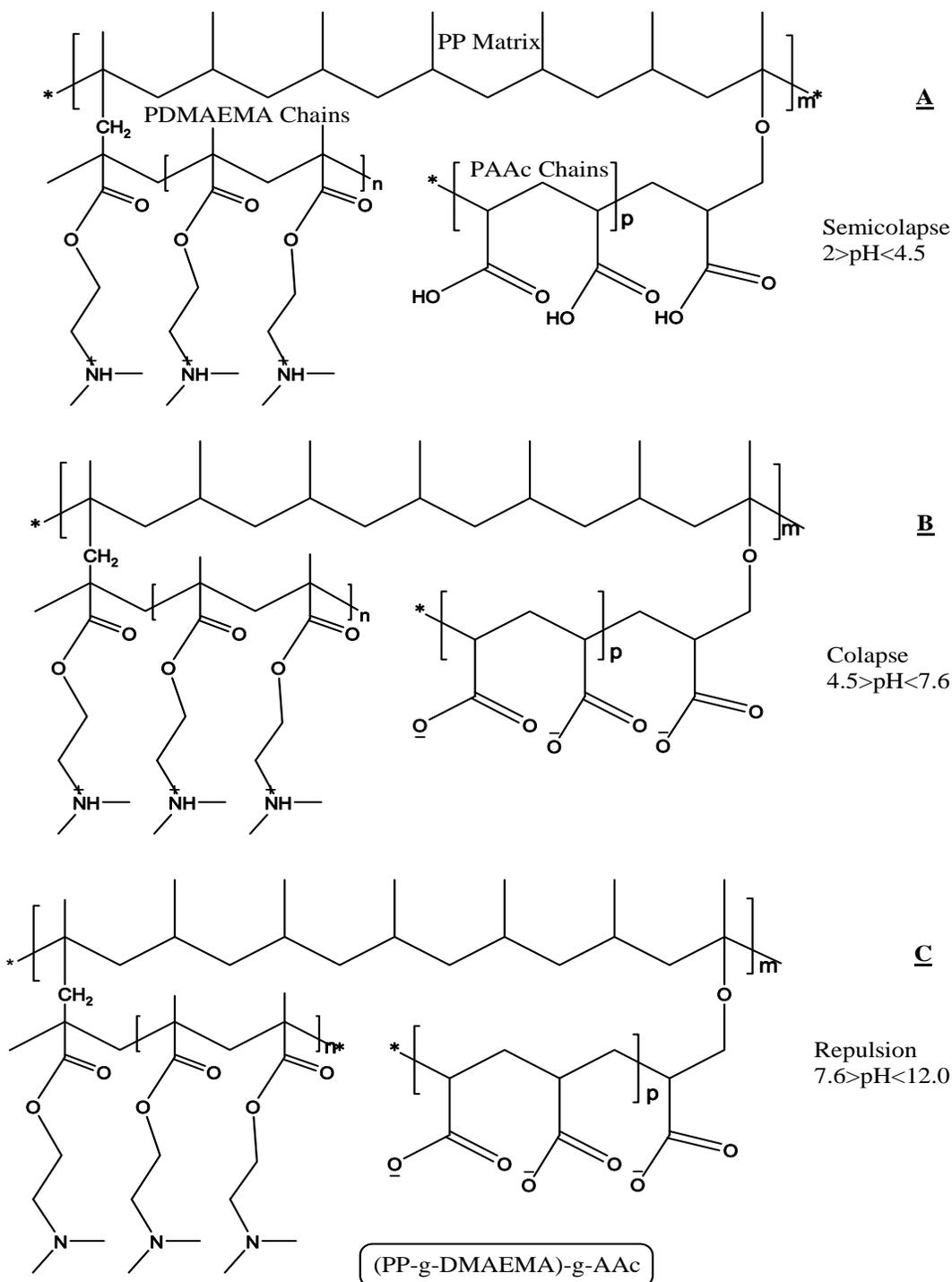


Figure 1. - Critical pH from (PP-g-DMAEMA)-g-AAc films at different AAc concentration at 23°C

Sample	AAc (% grafting)	DMAEMA (% grafting)
A	9	12
B	29	106
C	137	105
D	216	90
E	362	87

Table 1.- Grafting percent of DMAEMA and AAc in five samples. Corresponding to percentages from fig 1

The swelling capacity of the copolymer of DMAEMA, at pH values below its pKa, can be attributed mainly to the hydration of protonated amino groups. On the other hand, the reduction or the degree of continuity swelling when pH values are above the pKa from AAc is associated with the increase of this group. This occurs due to the increased number of charged carboxylic groups that tend to be associated with the charged amino groups from DMAEMA and which are reflected in a collapse between charges (Scheme 1).



Scheme 1. Different conformations at different pH value of (PP-g-DMAEMA)-g-AAc

The different compositions of the five films with different amounts of graft show that the equilibrium swelling is pH dependent. Although increasing the percentages of graft AAc not only increases the percentage of swelling, but also a shift in the critical pH point value is observed. As can be observed, films A and B do not present a significant change in swelling due to their low AAc content, but for samples C and D was observed at a pH value of 7.6. Meanwhile for the sample E, the percentage of swelling is higher before the critical pH value is

shifted to 8.1 because a greater amount of AAc provokes more charge attraction between opposite charges and DMAEMA a further delay in the increased expression of swelling [14, 15].

It is noteworthy that before the critical pH point of AAc is reached, chains tend to collapse because there will be little charge repulsion, thus making the chain hydrophobic. Whereas after the critical pH point is reached, the chains tend to expand creating a greater amount of charges which generate repulsion, making the chain more hydrophilic. This behavior was also observed with the PDMAEMA, the process is similar only that it is in “reverse”[16]. Although this reverse expression is not clearly seen because the curve reflects the behavior of acid PAAc and what happens is that PDMAEMA chains are less attracted to water than PAAc.

The two systems more recommended are the C and D, since the system E becomes a very brittle material, while those systems A and B do not show intelligent behavior. We can consider future applications in drug delivery with such systems, although it is important to consider whether the designed materials respond equally in human body conditions, such as temperature. It is known that body temperature is approximately 37 ° C, therefore the test was repeated for samples C and D at this temperature. Figure 2 shows the test of determining critical pH for two potential candidates, which do not lose elasticity in their entirety or malleability of the PP matrix. These films also have a critical pH point close to the pH of the human blood and other tissues and an outstanding swelling ability (drug load is high). All these characteristics make an excellent candidate for drug delivery system. The structure resembles a zwitterionic amino acid and presents both interactions hydrophobic and hydrophilic [17]. This material shows a change in pH, namely by varying the temperature of 25 to 37 ° C and the critical pH point was the same. Although the swelling percentage decreased only 35%, this can be explained in terms of mobility chains.

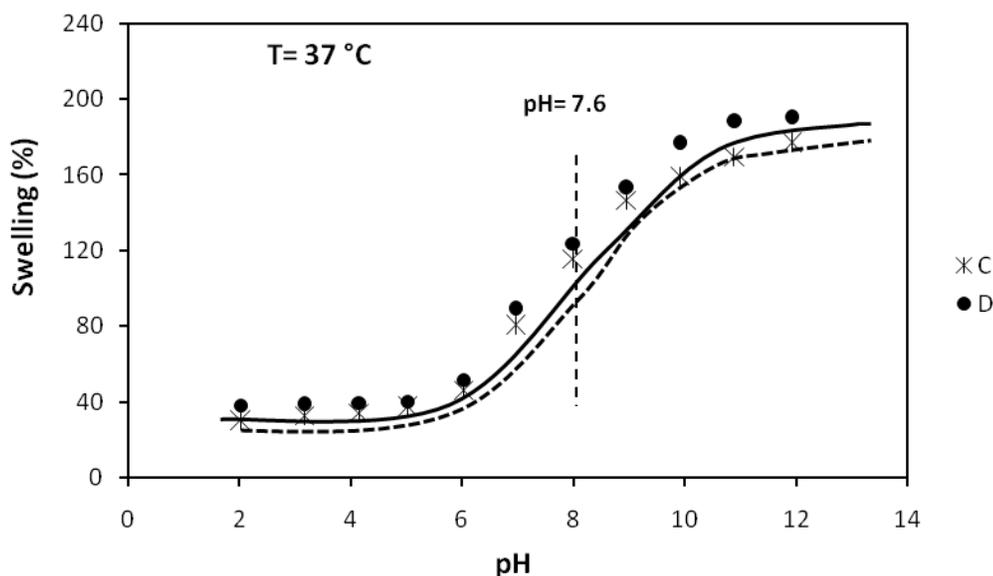


Figure 2.- Critical pH from (PP-g-DMAEMA)-g-AAc films at different AAc concentration at 37°C

LCST Determination

The LCST test observed in Figure 3 shows that the value of LCST for the graft copolymer was of 36 °C for a sample with a grafting percentage of 30% AAc and 106% DMAEMA. This value falls in the range reported in the literature [18]. It is not possible to find the value of LCST for high values of graft AAc due to the strong attraction between chains with DMAEMA in aqueous media. Although these kinds of system present a response to temperature, the low content of AAc make the matrix a more hydrophobic material. Therefore the material is unable to promote the load of drug, thus it does not have an intelligent behavior in solution.

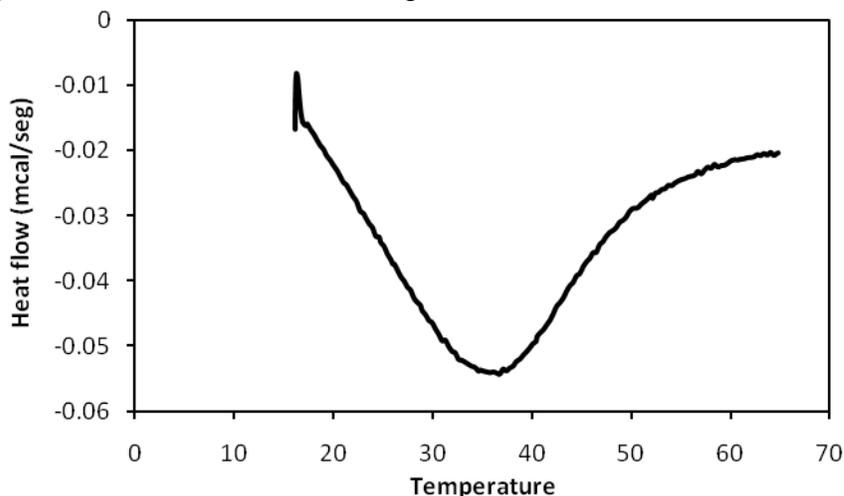


Figure 3.- LCST test from (PP-g-DMAEMA)-g-AAc (106%/29%) AAc/DMAEMA

Release of vancomycin

The release experiments were carried out in a buffer solution pH 7.2 which is almost similar to that of tissues and blood medium for 8 h. Figure 4 shows the drug release behavior of (PP-g-DMAEMA)-g-AAc with 105% grafting of DMAEMA and 137% grafting of AAc as a function of time at pH 7.2. The result shows a non-Fickian kinetics and that the drug-delivery is not only pH dependent but it is also proven the influence of the diffusion effect in the polymer matrix. Both effects are determinants in the delivery. Other important effect to be considered is the drug structure because it plays an important role in the ability of drug-delivering.

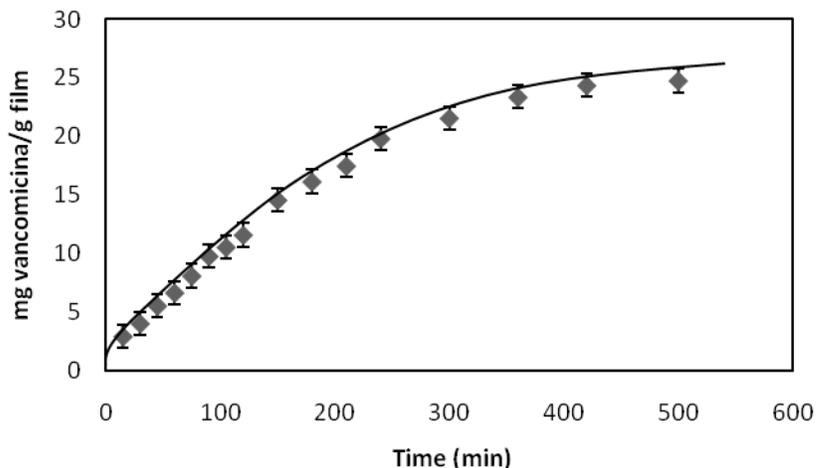


Figure 4.- Release profile of vancomycin from (PP-g-DMAEMA)-g-AAc of 137% DMAEMA 105% AAc content in buffer solution of pH 7.2 up to 8 h

Conclusions

A new copolymer polyelectrolyte complex of (PP-g-DMAEMA)-g-AAc was synthesized by γ radiation; this material showed unique pH sensitivity that allows the copolymer to serve in different fields depending on the copolymer composition. The swelling depends of the composition and pH value; the low swelling at low pH values in contrast to high pH values has to do largely with the number of ionized groups. The ability of amino groups of the molecules to attract water is also a factor, since they have less hydrophilic carboxylic groups to dissociate and this behavior is no dependent of the temperature within the range of 23 °C to 37 °C. Investigating the ability of the prepared copolymer to be used as a carrier for the vancomycin loaded shows the possibility of controlling the release rate by controlling the grafting percentage and pH.

Acknowledgements. The authors are grateful to B. Leal, F. García, and S. Ham from ICN-UNAM, for technical assistance. This work was financially support by DGAPA-UNAM (Grant No. IN200208)

References

1. Y. Uyama, K. Kato, Y. Ikada. (1998) [Adv Polym Sci](#) 37:1.
2. Palacios O., Roustam A., Burillo G. (2003) *Polym Bull* 51:191.
3. Yong Qiu, Kinam Park. (2001) [Adv Drug Deliver Rev](#) 53:321.
4. Meléndez-Ortiz, H.I., Bucio, E., Burillo G. (2009) *Radiat Phys Chem* 78:1.
5. Bucio E., Burillo G., Adem E., Coqueret X. (2005). *Macromol Mater Eng* 290:745
6. A. Bhattachayra and B.N. Misra. (2004) [Prog Polym Sci](#) 29:767.
7. Chi-Ming Chan. (1994) Hanser Publishers 1:193.
8. Vivian T. Stannett. (1990) *Radiat Phys Chem* 35:82.
9. Ipsita Roy and Munichwar Nath Gupta. (2003) *Chem Biol* 10:1161.
10. Dirk Schmaljohann (2006) [Adv Drug Deliver Rev](#) 58:1655.
11. H Iván Melendez- Ortiz and Emilio Bucio. (2008) *Polym Bull* 61:619.
12. Franklin Muñoz-Muñoz, Juan-Carlos Ruíz, Carmen Alvarez-Lorenzo, et al. (2009). *Eur Polym J* 45:1859.
13. Amr El Hag y Ali Said. (2005). *Biomaterials* 26:2733.
14. Georges Staikos (1996). *Polym Int* 41:345.
15. Bokias (2000) *Polymer* 41:7399.
16. Titau G.A., Contreras-García A., Bucio. (2009) *Eur Phys Chem* 78:485.
17. Andrew B. Lowe and Charles L. McCormick (2002) *Polym Chem Rev* 102:4177.
18. Jie Chen. (2007) *Radiat Phys Chem* 76:13 67.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UNA RED INTERPENETRADA NIPAAm/NAS INJERTADA EN POLIPROPILENO MEDIANTE RADIACIÓN, PARA LA INMOVILIZACIÓN DE VESÍCULAS

Lorena García¹, Guillermina Burillo²

*Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, Ciudad universitaria, Circuito Exterior, México 04510 D.F.,
lorena.uriostegui@nucleares.unam.mx¹, burillo@nucleares.unam.mx²*

Se sintetizó una red interpenetrante (IPN) de N-acriloxisuccinimida (NAS) y N-isopropilacrilamida (NIPAAm) injertados en polipropileno (PP), mediante radiación ionizante. El polímero de NIPAAm se caracteriza por ser termosensible, es decir es capaz de presentar un cambio en su hidrofobicidad en respuesta a un cambio en la temperatura confiriéndole la cualidad de formar sistemas inteligentes. El polímero NAS es utilizado para inmovilizar biocompuestos debido a que tiene un grupo lábil que fácilmente reacciona con grupos aminos.

Para obtener la IPN, se forma el copolímero de injerto de NIPAAm en PP mediante preirradiación oxidativa, posteriormente se retícula el PNIPAAm presente en el copolímero de injerto de PP-g-NIPAAm usando radiación gamma para obtener la primer red de la IPN; la segunda red se obtiene in situ vía reticulación química entre el PNAS y polilisina.

Se realizaron pruebas de hinchamiento y se determinó la temperatura crítica de solución (LCST) mediante pruebas de hinchamiento y ángulo de contacto. La morfología del sistema fue analizado por microscopia electrónica de barrido, se determinó la temperatura de descomposición por TGA y se midió su Tg yTm mediante DSC.

Introducción

Debido a su propiedad de ser termosensible y presentar respuesta a la temperatura, en solución acuosa, la N-isopropilacrilamida (NIPAAm) es una molécula que posee una solubilidad inversa, es decir se vuelve insoluble al aumentar la temperatura, una propiedad contraria a la mayoría de los polímeros en sus diferentes disolventes a presión atmosférica, Su transición de una estructura hidrofílica a una estructura hidrofóbica ocurre abruptamente entre 30 y 35 °C y se le conoce como temperatura crítica de solución (LCST).

La N-acriloxisuccinimida (NAS) tiene un grupo ester que es altamente reactivo con grupos nucleófilos por lo que puede utilizarse para la inmovilización de lípidos, proteínas y enzimas.

En 1990 Yang y col¹ copolimerizaron la N-isopropilacrilamida y la N-acriloxisuccinimida y calcularon la relación de reactividad de estos monómeros; Shen Wu y col², unieron un fosfolípido al copolímero de N-isopropilacrilamida y N-acriloxisuccinimida formando un sistema con control térmico para la liberación de fármacos; Chen y col³ sintetizaron un copolímero termosensible de N-isopropilacrilamida y N-acriloxisuccinimida para la inmovilización de α -amilasa, F. Li y col⁴ obtuvieron un hidrogel de colágeno con alta claridad óptica entrecruzando colágeno I con el copolímero de N-isopropilacrilamida, ácido acrílico y N-acriloxisuccinimida, el cual fue usado para la regeneración de cornea; Staphanie A. y col⁵ copolimerizaron NIPAAm con NAS vía radicales libres, el poly(NIPAAm-co-NAS) fue modificado a través de un ataque nucleofílico del grupo carbonilo del NAS al grupo amina de la cisteamina para obtener poly(NIPAAm-co-Cisteamina), con el objeto de obtener un hidrogel entrecruzado para aplicaciones en vivo;

A. Percot y col⁶ obtuvieron el hidrogel de N-isopropilacrilamida y N-acriloxisuccinimida entrecruzado con polilisina para la inmovilización de vesículas de lípidos; A. Ortega y col⁷ obtuvieron una red interpenetrante (IPNs) basada en hidrogeles de poli(N-isopropilacrilamida) obtenido por radiación gamma y poly(N-acriloxisuccinimida) entrecruzado con PNIPAAm por reacción con polilisina, sistema empleado para inmovilizar vesículas de lípidos.

Estos materiales, hidrogel o red interpenetrante, adsorben una cantidad considerable de adecuado manejo. El tiempo de hinchamiento límite (hinchamiento en el equilibrio) influye en el tiempo de retención y de liberación de las sustancias inmovilizadas, en el caso de hidrogeles es de hasta días y de las redes interpenetrantes de varias horas.

Sección Experimental

Todos los reactivos fueron obtenidos de Aldrich chemical USA y J.T.Baker.

Las películas de polipropileno isotactio (PEMEX, México), con 71% de cristalinidad 60 μm de espesor respectivamente, se cortaron en piezas de 1.2 cm x 4 cm.

Las películas de PP fueron irradiadas en aire (metodo de preirradiación) a temperatura ambiente con Co-60 a una razón de dosis de 9 kGy h^{-1} y dosis de radiación de 20 kGy . Las muestras irradiadas se colocaron en ampollitas de vidrio las cuales contienen una solución acuosa de NIPAAm 0.5 M, después se saturan con argón se sellan y se ponen a reaccionar a 70°C a diferentes tiempos. Las películas se lavan con agua para eliminar el monómero y el homopolimero que no se injerto. El porcentaje de injerto siguiente ecuación.

$$G (\%) = 100[(W_g - W_0)/W_0]$$

Donde W_g and W_0 , son el peso de la película injerta y el peso respectivamente.

La PNIPAAm injertado en las películas de PP fue reticulado de acuerdo a Alejandra et al⁷, a una razón de dosis de 5 kGy h^{-1} y a una dosis de radiación de 20 y 40 kGy

El NAS se polimerizó de acuerdo a Alejandra et al⁷, se preparó una solución 0.4 M de NAS en THF como disolvente, se elimina el oxígeno por medio de ciclos de congelamiento descogelamiento, se sella al vacío y posteriormente se irradia una razón de dosis de 4 kGy h^{-1} y a una dosis de radiación de 40 kGy .

Para formar las IPNs se utiliza Polilisina, de peso molecular de 400-200, como entrecruzante, cantidades predeterminadas de PNAS fueron disueltas en DMF (5ml), subsecuentemente las películas de PNIPAAm, entrecruzado, injertado en PP se hinchan en esta solución. Las películas hinchadas se colocan en ampollitas de vidrio que contienen una solución de polilisina (100 mg) en MES (10 mL, 0.05 M, pH 7.4) a 10°C durante 48 h(38). Las películas injertadas, retículas y a las IPNs se les determino su hinchamiento límite y LCST, se caracterizaron por IR, DSC y TGA

Resultados y Discusión

Tabla 1. Reticulación de polilisina a diferentes condiciones.

	PP-g-NIPAAm(%)	Dosis de reticulación	Relación Molar NAS:NIPAAm	Concentración PLL(mg/ml)	μmol PLL ret	μmol PLL ret/mol PNIPAAm
IPN1	100	20 kGy	1:1	5	2.52	6653
IPN2	180	20 kGy	1:1	5	2.66	4007
IPN3	220	20 kGy	1:1	5	2.9	3901
IPN4	160	20 kGy	1:1	5	2.58	4520
IPN5	160	20 kGy	2:1	5	2.6	4518
IPN6	225	20 kGy	1:1	5	3.0	3745
IPN7	215	40 kGy	1:1	5	2.9	3976
IPN8	174	20 kGy	1:1	2	2.67	4225
IPN9	162	20 kGy	1:1	8	2.87	4713

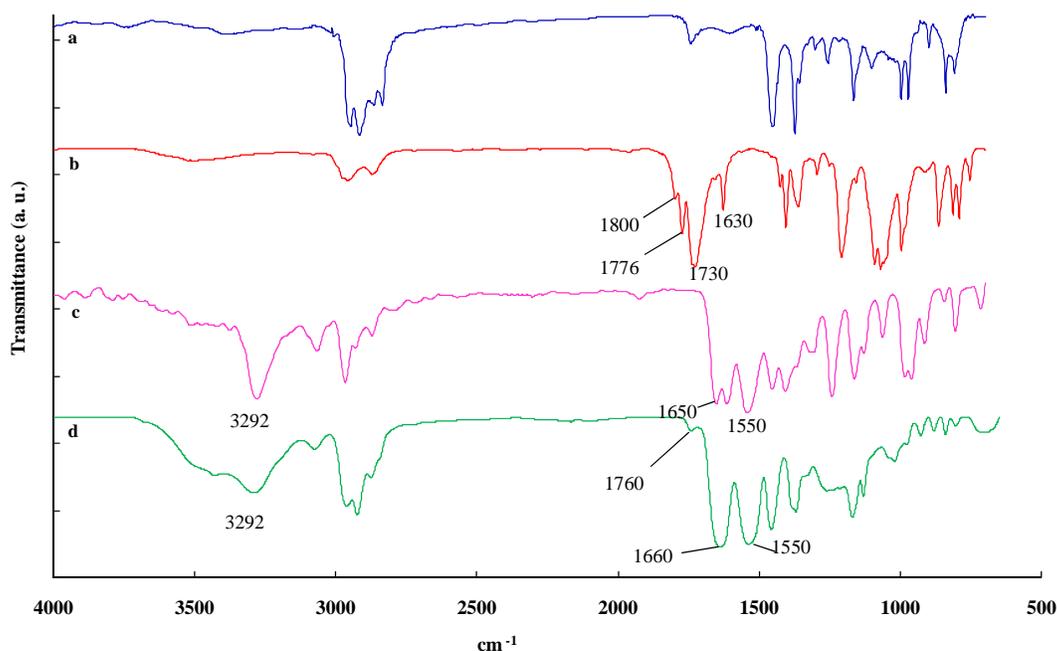


Figura 1. Espectro de IR a) PP ; b)NAS; c) NIPAAm ; d) IPN (170%g)

La tabla 1 muestra los μmoles de polilisina reticuladas, a diferentes condiciones de formación de las IPNs, y como se puede observar se retícula la misma cantidad de polilisina en todas las muestras. Esto se atribuye al impedimento histérico de las moléculas que forman la IPNs. De acuerdo a estos resultados se puede decir que si se está formando la IPN.

La formación de la IPN se corrobora con IR, figura 1, en el espectro d) que corresponde a la IPN se observa que no aparecen las tres bandas características de la PNAS a 1730, 1776 y 1780 (espectro b) solo se logra apreciar una banda a 1760. Con lo cual podemos decir que si se está llevando a cabo la reacción de entrecruzamiento entre la polilisina y el PNAS y como consecuencia la formación de la IPN.

Conclusiones

De acuerdo con los resultados anteriores podemos decir se obtuvo una red interpenetrada de PNIPAAm reticulado e injertado en polipropileno y PNAS reticulado con polilisina. Se retícula 3 μ moles de polilisina sin importar las condiciones de formación de las IPNs.

Agradecimientos

Los autores agradecen a, B. Leal, F. García y S. Castillo del ICN UNAM por su asistencia técnica y al proyecto DGAPA UNAM IN200208 por su soporte económico.

Referencias

1. H.J. Yang, N. Monji and A. Hoffman, J.Pol. Sci., Polymer chemistry. 1990, 28.
2. X. S. Wu, A.S. Hoffman and P. Yager, Polymer. 1992, 23, 4659 – 4662
3. J. P. Chen, d. H. Chu and Y.M. Sun, J. Chem. Tech. Biotechnol. 1997, 69, 421-428
4. F. Li, M. Griffith, Z. Li, S. Tanodekaew, H. Sheardown, M. Hakim, D.J. Carlsson, Biomaterials. 2005, 26, 3093-3104
5. Stephanie A. Robb, B. H. Lee, R. McLemore, and B. L. Vernon, Biomacromolecules, A.C.S. 2007
6. A. Percot, M. Lafleur, X.X. Zhu, Polyme. 2000, 41, 7231-7239.
7. A. Ortega, E. Bucio, G. Burillo, Polymer Bulletin. 2008, 60, 515-524.

ENTRECRUZAMIENTO DE POLI (ACETATO DE VINILO) MEDIANTE LUZ ULTRAVIOLETA Y RADIACIÓN GAMMA. (CROSSLINKING OF POLY(VINYL ACETATE) BY ULTRAVIOLET AND GAMMA RADIATION)

René D. Peralta Rodríguez¹, Luis Raúl Flores Martínez^{1,2}, Iván Meléndez Ortiz¹, Emilio Bucio³.

¹Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No. 140, Saltillo, Coahuila, 25253. rene@ciqa.mx ²Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Saltillo, Coahuila. ³Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, México, D. F.

Abstract – Poly(vinylacetate) nanolatexes (PVAc) were synthesized by microemulsion polymerization obtaining 10 % of polymer content, conversions above 90%, average particle size (D_p) of 58 nm, and weight average molecular weight (M_w) of 562,000 g/mol. The nanolatexes were crosslinked by both gamma and UV radiation. PVAc nanolatexes irradiated by gamma radiation in a range from 1 to 13 kGy, in air at room temperature, showed high degree of crosslinking without use of crosslinking agent while those irradiated by UV radiation were crosslinked in the presence of divinylbenzene (DVB) and allyl methacrylate (AMA) at short irradiation times (30 seconds to 5 minutes). Gel/sol analyses in both cases showed up to 90% yield of crosslinking (high gel content). Infrared spectroscopy (FTIR) studies did not show signals of degradation for irradiated PVAc nanolatexes. D_p of the irradiated nanolatexes were < 100 nm. Finally, PVAc irradiated samples were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA).

Introduction

Polymer latexes are commercially important products with diverse applications (adhesives, protective coatings, engineering thermoplastics, etc.). The applications are dominated mainly by the polymer and particle properties: particle size distribution, molecular weight distribution, long chain branching and crosslinking density. These latexes are prepared mainly by emulsion polymerization. An alternative process to prepare polymer latexes is microemulsion polymerization.

Microemulsions are thermodynamically stable and transparent oil-water systems stabilized by interfacial layers of surface-active agents [1-3]. Microemulsions could be oil-in-water (o/w), water-in-oil (w/o) and bicontinuous. The microstructures in each type of microemulsion can be used as micro-reactors for polymerization to obtain ultrafine latex particles. These particles are almost always in the submicron range with narrow size distribution [4-5]. This type of polymerization yields polymers of high molecular weights at rapid reaction rates because the free radicals grow in relative isolation. Thus, microemulsions appear to be excellent media for facilitating chemical reactions and could become an attractive alternative to emulsion polymerization [6-7]. PVAc, among other polymers, has been synthesized by polymerization in microemulsion, [8-11].

A major practical use of gamma radiation has been in the crosslinking of polymers [12-15]. This can result in a dramatic change in such properties as mechanical behaviour, solubility and swelling. In polymers which crosslink under radiation, chemical bridges are formed between adjacent molecules which become permanently linked. The process ultimately causes formation of insoluble gel if crosslinking predominates over scission. Gamma

radiation could be a useful technique for preparing crosslinked PVAc nanolatexes in microemulsion with unusual properties because of its unique advantages such as the relatively simple composition of the system (without additional initiators), temperature independence and strong penetrability. On the other hand, UV radiation has proved its efficacy for crosslinking reactions for some polymeric systems [17-20].

Few studies related to radiation-initiated PVAc crosslinking have been published [21-22]. Among the first works reported are those by Geuskens and David [23-24] who investigated PVAc crosslinking in solid state by using gamma and UV radiation. Recently, the formation of crosslinked – PVAc seminterpenetrating networks and nanocomposites have been reported [25-28] by chemical methods. Finally, Poly et al. [29] synthesized PVAc nanogels by xanthate-mediated radical crosslinking copolymerization in solution. High concentrations of crosslinker produced PVAc nanogels of high molar masses.

No studies involving radiation initiated crosslinking processes have been found for nanolatexes obtained by microemulsion polymerization. Thus, the aim of this work was to obtain crosslinked PVAc from nanolatexes prepared by microemulsion polymerization by means of both gamma (without use of crosslinking agents) and UV irradiation with high crosslinking degree under mild reaction conditions to avoid degradation of the PVAc.

Referencia 16 tal vez desaparece o cambia de lugar; 16 – 19 eran 17 – 20.

Experimental Section

Vinyl acetate (VAc), potassium persulfate, divinylbenzene, allyl methacrylate and tetrahydrofuran (THF) were purchased from Aldrich ($\geq 99\%$); VAc was distilled under reduced pressure. SDS from Fluka ($\geq 99\%$) was used to stabilize the microemulsion. Deionized and tridistilled grade water and argon of ultrahigh purity from Infra were used. The polymerization of VAc in microemulsion was carried out as reported elsewhere [30 tesis de Hugo]. Samples of PVAc nanolatex (5 g) were placed in glass ampoules and irradiated with a ^{60}Co γ source (Gamma Beam 651 PT, Nordion International) at irradiation doses between 1 and 10 kGy, and at dose rates of 8.83 and 3.65 kGy·h⁻¹. To crosslink PVAc nanolatexes by UV radiation, 5 g of nanolatex were placed into wide-mouth vials. Then, a crosslinking agent (DVB or AMA) was added (5 wt. % with respect to polymer content). The mixture was homogenised (stirring) and then irradiated with a UV lamp (Fusion UV Systems Inc. Dreb6-110) with a power of 300 Watts. The influence of both gamma and UV radiation on the gelation of PVAc nanolatexes, were investigated by gel-sol analyses on previously freeze dried PVAc nanolatexes. The weight of polymer was determined and the dried samples were washed with hot water to eliminate surfactant. THF was used as solvent in the soxhlet extractor and was fluxed through each sample for 9 h. Gel weights were calculated gravimetrically and reported as percent.

FT-IR spectra were determined in an FTIR Nicole Magna 550 spectrophotometer. The spectra were recorded in the transmittance mode. Particle size was measured at room temperature in a Malvern Zetasizer nano-s90 equipment (a sample of the nanolatex diluted with deionized and filtered water, 1:3). Average molar masses and molar mass distributions (MMD) of PVAc were determined in a Waters 2695 gel permeation chromatograph equipped with a refractive index detector and using chromatography-grade THF as mobile phase. A filtered solution of PVAc/THF (1 mg/mL) was used. DSC results were obtained under nitrogen using a DSC 2920 calorimeter from 0 to 200 °C at a heating rate of 10

$^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Decomposition temperatures were determined under nitrogen using a TGA Q500 apparatus (TA Instruments, New Castle, DE).

Results and Discussion

PVAc nanolatexes obtained by microemulsion polymerization with 10% polymer content presented M_w of 560,000 g/mol, and D_p of 58 nm. In all cases final conversions were high, $> 90\%$. Gelation in polymers is generally referred to as crosslinking of macromolecules by means of covalent bonds. High gel percentages are quickly obtained at 2 kGy. No dependence of gel percentage on dose rate was found indicating that the reaction is initiated by gamma ray generation of free radicals and then the crosslinking reaction self – sustains until achieving final conversion.

The extent of crosslinking and chain scission reactions occurring when PVAc nanolatexes (undiluted and diluted 1:3 with triple-distilled water) are irradiated with gamma rays, was evaluated by the Charlesby-Pinner equation [30]. In this equation, s is the sol fraction, p_0 is the chain scission yield (3.05×10^{-4} calculated for this work), q_0 is crosslinking yield, $u_{2,0}$ is average degree of polymerization, and D is radiation dose. Plot of the reciprocal radiation dose ($1/D$) versus $s + \sqrt{s}$ yields a straight line. The value of the ratio p_0/q_0 was calculated from the intercept of the straight line with the “Y” axis while the q_0 value was determined from the slope. The results shown in Table 1 indicate that undiluted PVAc nanolatexes present higher q_0 values than those that were diluted before irradiation at a dose rate of $3.6 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$. The p_0 and q_0 values indicate that both crosslinking and chain scission are present during the irradiation process although the p_0/q_0 values indicate that crosslinking predominates in both cases.

Table I. Crosslinking and chain scission yields for gamma rays irradiated PVAc nanolatexes at a dose rate of $3.6 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$.

Ratio latex :water (v/v)	$q_0 (10^{-4})$	p_0/q_0	Determination Coefficient
1:0	7.35	0.15	0.8726
1:3	4.07	0.31	0.9355

The average particle sizes of gamma rays irradiated PVAc diluted nanolatexes were between 90 and 99 nm whereas those for the undiluted nanolatexes were in the range from 41 to 47 nm. These results indicate that the PVAc nanogels present different hydrophobicities depending on the crosslinking media, i. e., diluted nanolatexes swelled because crosslinking was less severe than for undiluted nanogels that decreased their D_p due to the more hydrophobic characteristics imparted by the crosslinking. This is supported by the results for q_0 and p_0/q_0 shown in Table 1.

In order to analyze the effect of UV radiation on PVAc nanolatexes, two crosslinking agents were used: DVB and AMA. Gel percentages were high for both agents ($>79\%$ in less than one minute). The modified Charlesby-Pinner equation was used to determine crosslinking and scission yields. The modification consisted in replacing the radiation dose by the irradiation time. Calculation of the q_0 and p_0 values showed that both agents are effective for crosslinking PVAc, predominating this reaction over the scission reaction ($p_0/q_0 = 0.27$ for DVB and 0.11 for AMA). The D_p for UV irradiated PVAc nanolatexes with DVB and AMA at different reaction times exhibited D_p under 75 nm and are very

close to the initial D_p of the PVAc nanolatex (58 nm). These results indicate that D_p after irradiation with UV light do not depend on irradiation time and that no significant coagulation occurs during irradiation. Further, crosslinking is taking place mainly inside each particle and little coagulation process occurs because of interparticle crosslinking.

FTIR analyses for PVAc samples irradiated from 3 to 20 kGy (gamma radiation) and different radiation times (UV radiation). The spectra did not show signals indicating the effect of degradation processes.

Glass transition temperatures (T_g) determined by DSC were 28 °C for non irradiated PVAc while irradiated PVAc showed T_g values between 36 and 42 °C. These higher values for irradiated PVAc samples can be explained as a result of crosslinking, which significantly lowers the mobility of the PVAc chains. The results of TGA analysis obtained for the degradation temperatures indicate that the thermal stability of the irradiated PVAc samples increases (10% weight loss between 313 and 320 °C) by comparing with the non – irradiated PVAc (10% weight loss at 261 °C). The crosslinked network in PVAc promotes higher polymer-polymer junctions, as discussed earlier, resulting in lower chain mobility. So, a higher temperature is needed for degradation.

Conclusions

A technique was developed for obtaining nanogels of PVAc by radiating PVAc nanolatexes obtained from microemulsion polymerization with both gamma and UV radiation. Average particle diameters for PVAc nanolatexes irradiated by gamma rays were less than 100 nm with up to 97 % gel content. UV radiation showed to be a good tool for crosslinking PVAc nanolatexes using either DVB or AMA as crosslinker with gel percentages up to 97 % and D_p less than 75 nm under mild conditions and very short irradiation times. FTIR studies showed that PVAc nanolatexes do not suffer degradation under the conditions used in this work. DSC and TGA studies showed that irradiated PVAc nanolatexes increased their T_g and thermal stability respectively. Gamma and UV irradiation techniques are useful procedures for the crosslinking of PVAc nanolatexes obtained by microemulsion polymerization. In addition, the gamma irradiation process is environmentally friendly because the use of photo-initiator and crosslinking agents is avoided.

Acknowledgements

Authors gratefully acknowledge CONACYT for financial support through grant CB 61345 (2006) to carry out this research, and a postdoctoral fellowship to H. I. M-O and a fellowship to L. R. F - M; B. Leal and F. Garcia from ICN-UNAM and J. Sanchez and Gladis Cortez from CIQA for technical assistance. To Patricia Siller, Daniel Alvarado, José L. de la Peña for valuable support to collect some of the previous work reported in the literature.

References

- [1] T.P. Hoar, J.H. Schulman, *Nature*, 152 (1943) 102.

- [2] J.O. Stoffer, T. Bone, *J. Dispersion Sci. Technol.* 1 (1980) 37.
- [3] J.O. Stoffer, T. Bone, *J. Polym Sci: Polym. Chem. Ed.* 18 (1980) 2461.
- [4] M. Antonietti, K. Tauer, *Macromol. Chem. Phys.* 204 (2003) 207.
- [5] P.Y. Chow, L.M. Gan, *Adv. Polym. Sci.* 175 (2005) 257.
- [6] I. Capek, *Adv. Colloid Interface Sci.* 80 (1999) 85.
- [7] F.M. Pavel, *J. Dispersion. Sci. Technol.* 25 (2004) 1.
- [8] M. Okamura, M. Harada, K. Nakagawara, W. Eguchi, N. Nagata, *J. Chem. Eng. Japan* 4 (1971) 54.
- [9] D. Donescu, D.F. Angel, M. Balcan, K. Gosa, *Mat. Plast.* 25 (1989) 125.
- [10] R.G. López, M.E. Treviño, L.V. Salazar, R.D. Peralta, F. Becerra, J Puig, E. Mendizábal, *Polym. Bull.* 38 (1997) 411.
- [11] V.M. Ovando-Medina, R. Peralta, *Colloid Polym. Sci.* 287 (2009) 561.
- [12] P. Ulanski, J. Janik, J.M. Rosiak, *Radiat. Phys. Chem.* 52 (1998) 289.
- [13] A. Ortega, E. Bucio, G. Burillo, *Polym. Bull.* 60 (2008) 515.
- [14] J.M. Rosiak, I. Janik, S. Kadlubowski, M. Kozicki, P. Kujawa, P. Stasica, P. Ulanski, *Nuc. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 208 (2003) 325.
- [15] A. Ortega, E. Bucio, G. Burillo, *Polym. Bull.* 58 (2007) 565.
- [16] J.M. Rosiak, *Radiat. Phys. Chem.* 51 (1998) 13.
- [17] Q.H. Wu, B.J. Qu, M. Sun, *J. Appl. Polym. Sci.* 114 (2009) 562.
- [18] D.H. Yao, B.J. Qu, Q.H. Wu, *Polym. Eng. Sci.* 47 (2007) 1761.
- [19] H. Kaczmarek, A. Podgorski, *J. Photochem. Photobiol. A.* 191 (2007) 209.
- [20] G.J.M. Fechine, J.A.G. Barros, L.H. Catalani, *Polymer* 45 (2004) 4705.
- [21] W. Zhang, G. Zhuang, J. Sun, *Polym. Comm.* 4 (1985) 362.
- [22] K. Yonetani, W. Graessley, *Polymer* 11 (1970) 222.
- [23] G. Geuskens, M. Borsu, D. David, *Eur. Polym. J.* 8 (1972) 883.
- [24] C. David, M. Borsu, G. Geuskens, *Eur. Polym. J.* 6 (1970) 959.
- [25] J. Ma, H. Song, H. Frisch, S. Maaref, S. Sun, *J. Appl. Polym. Sci.* 85 (2002) 2287.
- [26] A. Martinelli, L. Tighzert, L. D'Ilario, I. Francolini, A. Piozzi, *J. Appl. Polym. Sci.* 111 (2009) 2669.
- [27] A. Martinelli, L. Tighzert, L. D'Ilario, I. Francolini, A. Piozzi, *J. Appl. Polym. Sci.* 111 (2009) 2675.
- [28] A.T. Chien, Y.H. Lee, K.F. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.* 109 (2008) 355.
- [29] J. Poly, D.J. Wilson, M. Destarac, D. Taton, *Macromol. Rapid Commun.* 29 (2008) 1965.
- [30] A. Charlesby, *Atomic Radiation and Polymers*, WNT, Warsaw, 1962.

SENSIBILIDAD PIEZO-RESISTIVA DE MATERIALES COMPUESTOS DE POLI(DIMETILSILOXANO) Y POLIANILINA SOMETIDOS A COMPRESIÓN

T. del Castillo-Castro¹, M. M. Castillo-Ortega², P. J. Herrera-Franco³, J. C. Encinas-Encinas⁴

¹Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora CP 83000, México – terecat@polimeros.uson.mx; ²Universidad de Sonora – monicac@guaymas.uson.mx; ³Centro de Investigación Científica de Yucatán – pherrera@cicy.mx; ⁴Universidad de Sonora – carmelo@polimeros.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. Los requerimientos tecnológicos actuales promueven el desarrollo de transductores electromecánicos que admitan un rango amplio de trabajo y una sensibilidad mejorada con respecto a la que presentan los dispositivos comerciales, así como también se trabaja en la reproducibilidad, linealidad y rapidez de la respuesta de estos sistemas sensibles. En el presente trabajo se reporta la preparación y caracterización microestructural de materiales compuestos elastoméricos de poli(dimetilsiloxano) y polianilina y la evaluación de su respuesta piezo-resistiva en modo de compresión. Los resultados de las mediciones de las propiedades eléctricas en función de la concentración del polímero electroconductor mostraron que el material compuesto presenta un umbral de percolación cercano al 12 % en peso de polianilina. Las propiedades elastoméricas se evaluaron a partir de la cuantificación de la energía mecánica disipada durante ciclos de compresión y descompresión del material con diferente contenido de polianilina. El análisis por espectroscopia de infrarrojo evidenció ausencia de interacciones entre los componentes del material compuesto. La respuesta piezoresistiva resultó ser dependiente de la velocidad de deformación aplicada, así como del contenido de material electroconductor. Los resultados de sensibilidad piezoresistiva demostraron la potencialidad del material estudiado como transductor en dispositivos de sensibilidad electromecánica.

Introducción

Los materiales compuestos de polímeros electroconductores y matrices poliméricas aislantes (CPE) constituyen una alternativa para numerosas aplicaciones como recubrimientos electromagnéticos¹, protección contra la corrosión², dispositivos fotovoltaicos³, membranas de intercambio iónico⁴, sensores químicos⁵ y biológicos⁶, entre otros usos. Además de las mencionadas aplicaciones, en la última década se han introducido estos materiales como transductores en sensores de esfuerzo y/o deformación. La biocompatibilidad de los CPE los hace particularmente apropiados en el área biomecánica, donde los sensores mecánicos son ampliamente requeridos en el monitoreo de parámetros clínicos y en procesos de rehabilitación.

Recientes estudios en este campo han demostrado que el factor de sensibilidad y el rango dinámico de los sensores mecánicos basados en CPE superan los valores de los dispositivos comerciales construidos con materiales metálicos^{7,8}. Adicionalmente, los sistemas poliméricos exhiben reversibilidad de la respuesta electromecánica, en contraste con la capacidad irreversible que muestran los sensores metálicos.

El efecto de la presión aplicada sobre las propiedades eléctricas de los CPE se ha estudiado bajo condiciones estáticas⁹ y dinámicas⁸. Un grupo de CPE muestra una disminución de la resistividad eléctrica cuando son comprimidos como resultado de la

reducción de la distancia entre aglomerados y la subsecuente formación de caminos electroconductores en el interior de la matriz aislante⁷. En contraste, otros sistemas exhiben un comportamiento inverso; la resistividad eléctrica aumenta en función de la carga aplicada debido a la desconexión de los contactos eléctricos por los esfuerzos cortantes y la consecuente ruptura de las trayectorias continuas de los portadores de carga⁸. Estos resultados contradictorios indican que una respuesta piezo-resistiva específica debe ser relacionada con la microestructura del material y con las condiciones experimentales en las que se realiza el estudio.

El presente trabajo reporta el comportamiento eléctrico, mecánico, térmico y piezo-resistivo de un material compuesto de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) y polianilina (PANI). El PDMS presenta propiedades distintivas como estabilidad química, biocompatibilidad y flexibilidad mecánica. La PANI se escogió como material conductor debido a la facilidad en su preparación, estabilidad química, biocompatibilidad y bajo costo. El estudio piezo-resistivo se llevó a cabo a compresión para diferentes composiciones del polímero electroconductor. Adicionalmente, se presentan los resultados de experimentos cíclicos realizados para determinar la reversibilidad de la respuesta piezo-resistiva.

Sección Experimental

Materiales

La anilina (99.5%, Aldrich) fue destilada bajo vacío y almacenada hasta su uso a 3°C. El resto de los reactivos se usó sin tratamiento previo: persulfato de amonio (98.7%, Fermont), ácido clorhídrico (36.57%, Química Meyer), PDMS con terminación hidroxilo (viscosidad de 18,000 a 22,000 cSt, Aldrich), tetraetil ortosilicato (98%, Aldrich) y dilaurato de dibutilestano (95%, Aldrich).

Síntesis de PANI dopada con HCl (PANI-Cl)

Cantidades equivalentes a 234 mmoles de anilina y 149 mmoles de persulfato de amonio se disolvieron en 460 mL y 185 mL de HCl (1M), respectivamente. Bajo atmósfera de nitrógeno, la solución oxidante se adicionó lentamente al matraz que contenía la solución monomérica colocado en un baño de hielo. La mezcla de reacción se agitó moderadamente por 24 horas. El producto de reacción fue separado mediante filtración y lavado secuencialmente con HCl (1 M), HCl (0.1 M) y agua deionizada. La PANI-Cl se secó al vacío a temperatura ambiente por 48 horas y finalmente, se pulverizó en un mortero.

Preparación de los materiales compuestos de HO-PDMS/PANI-Cl

Se prepararon mezclas con diferentes proporciones de HO-PDMS y PANI-Cl. Las cantidades correspondientes de ambos componentes se mezclaron mecánicamente con el agente entrecruzante (5% en peso de HO-PDMS) y el catalizador (1% en peso de HO-PDMS). La mezcla se vació en un molde y se dejó curar por 24 horas a temperatura ambiente. En este reporte, se identifican los materiales compuestos de acuerdo al porcentaje en peso de PANI-Cl usado.

Métodos de caracterización

La conductividad eléctrica de los materiales compuestos no cargados se midió por el método estándar de dos puntos. Materiales de 3.5 mm de espesor se cortaron en muestras de sección transversal cuadradas de 10 mm de lado. Las superficies opuestas (10 mm x 10 mm) se recubrieron con pintura de plata. La resistencia eléctrica se registró en un multímetro Agilent modelo 34410A.

Las propiedades mecánicas se determinaron mediante ensayos cíclicos a compresión usando una máquina de ensayos mecánicos United modelo SSTM. Muestras independientes

fueron sometidas deformaciones máximas de 10%, 20% y 30% en ciclos de compresión/descompresión, usando una velocidad de 1 mm·min⁻¹ en todos los casos. Para cada máximo de deformación, se registró el valor de esfuerzo. El esfuerzo reportado corresponde al promedio de los valores determinados en 5 ciclos de compresión/descompresión. La histéresis promedio (*h*) se determinó de acuerdo a la siguiente ecuación, previamente descrita por Souza Jr et al.¹⁰:

$$h = \sum_{i=1}^n \frac{(Ac_i) - (Ad_i)}{n}$$

donde “*n*” es el número de ciclos de compresión y descompresión (*n*=5), “*Ac*” y “*Ad*” son las áreas del gráfico esfuerzo-deformación, bajo las curvas de compresión y descompresión, respectivamente.

Las propiedades térmicas de los materiales compuestos se estudiaron en un analizador termogravimétrico TGA-7, de Perkin Elmer, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y en atmósfera de nitrógeno. El comportamiento piezo-resistivo se estudió en modo de compresión. Electrodo planos de cobre se colocaron entre los platos de compresión y la muestra. La resistencia eléctrica se registró *in situ* mientras se deformaba la muestra.

Resultados y Discusión

La Tabla 1 muestra la conductividad eléctrica de los materiales compuestos HO-PDMS/PANI-Cl en función del contenido de PANI-Cl. La conductividad aumenta significativamente cuando el material alcanza un contenido de 12% en peso de PANI-Cl, observándose un ligero aumento a concentraciones superiores. El comportamiento de las propiedades eléctricas del material compuesto en función del contenido del material electroconductor se puede explicar mediante la Teoría Clásica de Percolación. El umbral de percolación identifica la concentración mínima de la fase conductora con que se logra un aumento significativo de la conductividad eléctrica en el material compuesto. Los resultados muestran que el sistema de HO-PDMS/PANI-Cl presenta un umbral de percolación alrededor de los 12% en peso de PANI-Cl. La conductividad eléctrica del material compuesto con un contenido de 20% en peso de PANI-Cl (1.1·10⁻⁵ S/cm) es menor en tres órdenes de magnitud que el valor medido para la PANI-Cl pura (3.5·10⁻² S/cm). Lo anterior se atribuye a la existencia de contactos deficientes entre los aglomerados de PANI-Cl que constituyen la red conductora.

El comportamiento mecánico general de los materiales compuestos de PANI muestra que al aumentar el contenido de polímero electroconductor, se incrementa la rigidez del material resultante. La Figura 1 muestra el comportamiento del módulo de Young del material HO-PDMS/PANI-Cl en función del contenido de PANI-Cl. El módulo de Young del material se incrementa en una tendencia lineal con el contenido de PANI-Cl hasta concentraciones en el intervalo de 10% a 15% en peso del polímero electroconductor. El valor obtenido para un 20% en peso de PANI-Cl demuestra un aumento significativo de la rigidez del material a partir del intervalo mencionado, que interrumpe la linealidad del comportamiento anterior. El comportamiento eléctrico y mecánico del material muestra que en el intervalo de 10% al 15% de PANI-Cl se crea un contacto físico entre los aglomerados electroconductores que genera un salto cuantitativo en la conductividad eléctrica y la rigidez del material compuesto.

Tabla 1. Propiedades eléctricas de los materiales compuestos de HO-PDMS/PANI-Cl

Muestra	Conductividad Volumétrica ^a (S/cm)	Desviación estándar (S/cm)
HO-PDMS/PANI-Cl(11)	$< 10^{-10}$	-
HO-PDMS/PANI-Cl(12)	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$6.5 \cdot 10^{-7}$
HO-PDMS/PANI-Cl(13)	$2.5 \cdot 10^{-6}$	$6.2 \cdot 10^{-7}$
HO-PDMS/PANI-Cl(15)	$5.7 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$
HO-PDMS/PANI-Cl(20)	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-6}$

^aValores obtenidos por el método estándar de dos puntos.

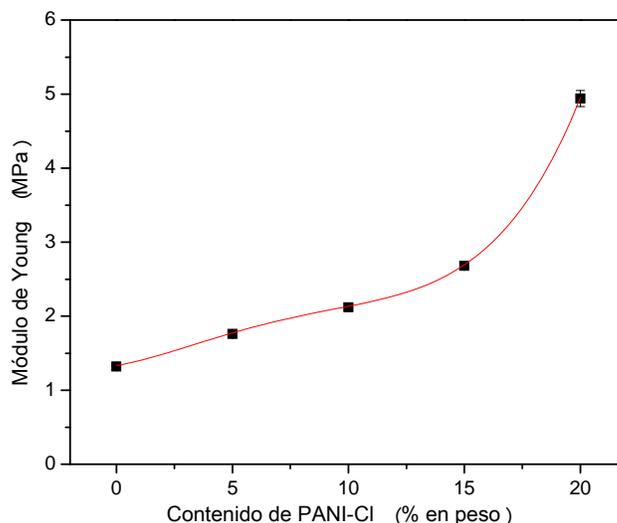


Figura 1. Módulo de Young en función del contenido de PANI-Cl

La Figura 2-a muestra el comportamiento del esfuerzo a compresión en función del contenido de PANI-Cl para muestras sometidas a un 10%, 20% y 30% de deformación. Se observa una tendencia similar para cada máximo de deformación, encontrándose un aumento del esfuerzo a medida que se incrementa la concentración de polímero electroconductor. Lo anterior evidencia un aumento de la resistencia mecánica de la matriz como consecuencia de la incorporación de las partículas de PANI. Análogamente, la Figura 2-b representa la variación de la histéresis de los ciclos de compresión/expansión con respecto al contenido de PANI-Cl para un máximo de 10%, 20% y 30% de deformación. La histéresis es equivalente a la cantidad de energía disipada o perdida como calor en los ciclos de carga/descarga del material. Las gráficas indican que la matriz y el material compuesto manifiestan un comportamiento viscoelástico en los intervalos de deformación estudiados, y que en el caso del sistema compuesto, dicho comportamiento varía en función del contenido de polímero electroconductor. Al incrementar la concentración de PANI-Cl, la histéresis de los ciclos de carga/descarga aumenta. Lo anterior indica que el incremento del contenido de polímero electroconductor implica un aumento del comportamiento viscoso en detrimento de la elasticidad del material. Se destaca también que no se detectó una flexibilización o daño significativo del material por efecto Mullins en el número de ciclos e intervalo de deformaciones analizados.

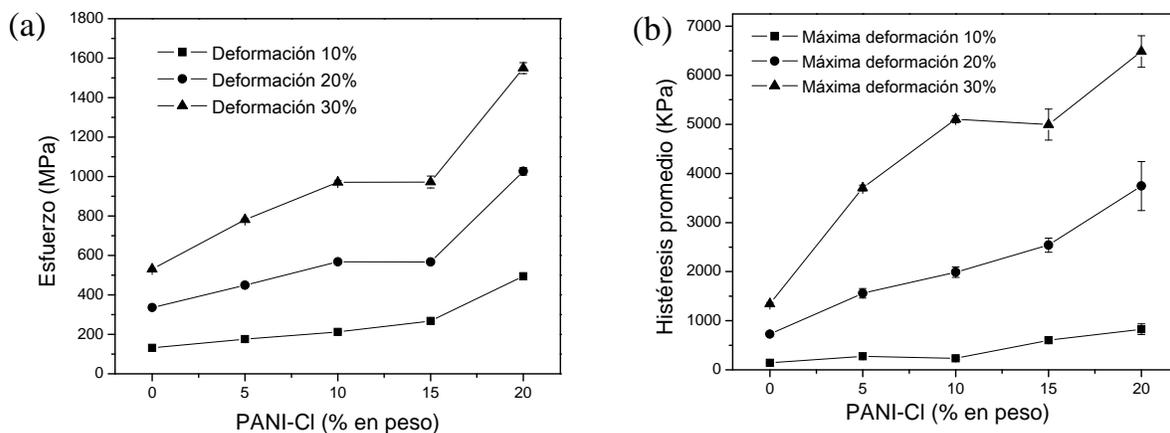


Figura 2. Comportamiento mecánico en experimentos cíclicos con respecto al contenido de PANI-Cl (a) esfuerzo máximo y (b) histéresis de las curvas compresión/expansión.

En la Figura 3 se muestra los termogramas obtenidos para los materiales compuestos HO-PDMS/PANI-Cl y los correspondientes a los componentes puros. Se distingue que las mezclas presentan una estabilidad térmica ligeramente superior a la de los componentes individuales, observándose en éstos una pérdida menor al 10% hasta los 300°C. El análisis de FTIR (no mostrado) demostró la ausencia de interacciones entre las fases por lo que el aumento de la estabilidad térmica en los materiales compuestos se atribuye a un efecto sinérgico entre las fases.

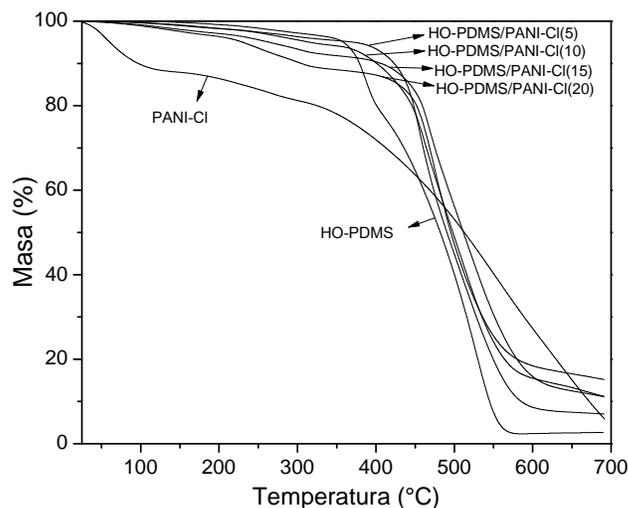


Figura 3. Termogramas de los materiales compuestos HO-PDMS/PANI-Cl y de los componentes puros.

La Figura 4 muestra el comportamiento piezo-resistivo obtenido para materiales compuestos de diferente contenido de polímero electroconductor. En todos casos se observa que la resistencia eléctrica aumenta con la deformación, distinguiéndose un cambio de resistencia equivalente a un $5 \cdot 10^4\%$ en un intervalo de deformación de aproximadamente 3%. Se observa que la respuesta piezo-resistiva difiere de acuerdo al contenido de PANI-Cl. La sensibilidad piezo-resistiva, cuantificada a partir del cociente entre el cambio de resistencia normalizado y la deformación correspondiente, se incrementa a medida que disminuye el contenido de PANI-Cl. Lo anterior se explica teniendo en cuenta que a concentraciones cercanas al umbral de percolación (HO-PDMS/PANI-Cl(13)), 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.

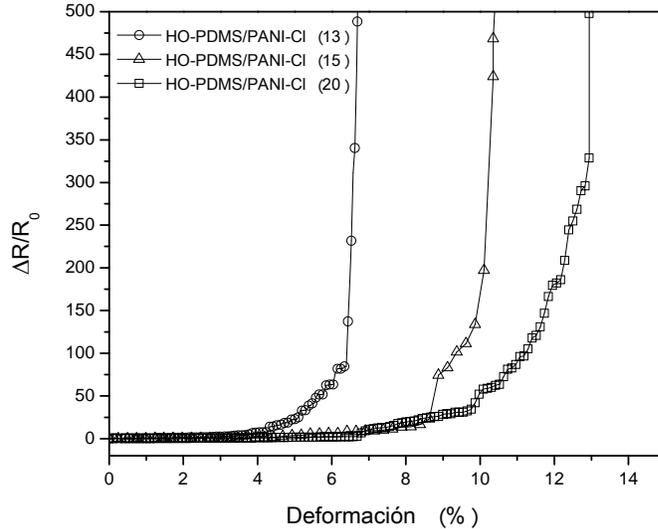


Figura 4. Comportamiento piezo-resistivo de los materiales compuestos con diferente proporción de HO-PDMS/PANI-Cl.

La Figura 5 muestra la reversibilidad de la respuesta piezo-resistiva de la muestra HO-PDMS/PANI-Cl en ciclos de compresión/expansión para un 10% de deformación máxima. Se aprecia una reproducibilidad buena del comportamiento piezo-resistivo, observándose una tendencia a la disminución de la sensibilidad de la respuesta en el tiempo.

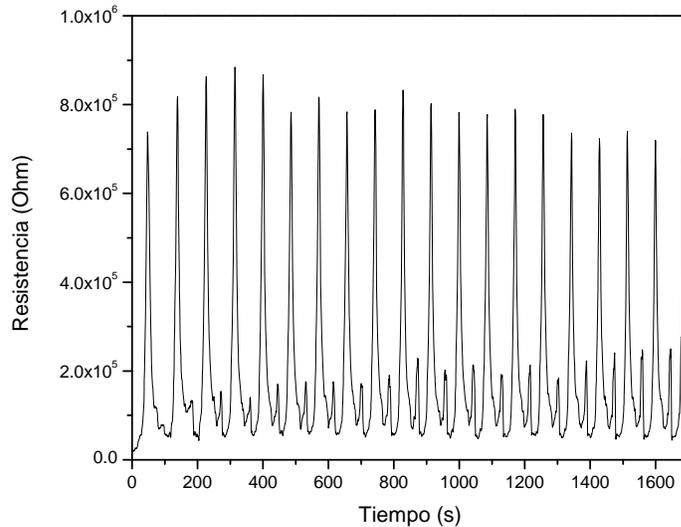


Figura 5. Reversibilidad del comportamiento piezo-resistivo para la muestra HO-PDMS/PANI-Cl(20)

Conclusiones

Las materiales compuestos de poli(dimetilsiloxano) y polianilina dopada con iones cloruro 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 mecánico en función del contenido de

polianilina demostró un aumento de la rigidez y la resistencia del material compuesto con el incremento del polímero electroconductor. Los experimentos cíclicos evidenciaron la reversibilidad del comportamiento mecánico del material en las composiciones estudiadas, a pesar de la afectación elástica al sistema que produce la polianilina. El análisis espectroscópico demostró ausencia de interacciones entre los componentes del sistema, sin embargo se observó un aumento de la estabilidad térmica en el material compuesto por efecto sinérgico entre los constituyentes. El estudio de piezo-resistividad mostró comportamientos distintos según la composición de polímero electroconductor en el material, como consecuencia de la dependencia entre el mecanismo de transporte de carga eléctrica y la microestructura del material. La sensibilidad y reversibilidad del comportamiento piezo-resistivo demostraron la potencialidad del sistema estudiado como un elemento transductor electromecánico.

Agradecimientos

T. del Castillo Castro agradece al CONACYT por el apoyo económico otorgado mediante el Programa de Apoyo Complementario para la Consolidación Institucional de Grupos de Investigación, modalidad Retención.

Referencias

1. C.Y. Lee; H.G. Song; K.S. Jang; E.J. Oh; A.J. Epstein; J. Joo *Synth. Met.* 1999, 102, 1346.
2. T. Schauer; A. Joos; L. Dulog; C. D. Eisenbach *Prog. Org. Coat.* 1998, 33, 20.
3. H. Bejbouji; L. Vignau; J. L. Miane; M.-T. Dang; E. M. Oualim; M. Harmouchi; A. Mouhsen *Solar Energ. Mat. Solar Cells* 2010, 94, 176.
4. G. Illing; K. Hellgardt; R. J. Wakeman; A. Jungbauer *J. Membran. Scienc.* 2001, 184,69.
5. D.S. Sutar; N. Padma; D.K. Aswal; S.K. Deshpande; S.K. Gupta; J.V. Yakhmi *Sens. Actuat. B* 2007, 128, 286.
6. M.M. Castillo-Ortega, T. Del Castillo-Castro, V.J. Ibarra-Bracamontes, S.M. Nuño-Donlucas, J.E. Puig, P.J. Herrera-Franco *Sens. Actuat. B* 2007, 125, 538.
7. S. Radhakrishnan; S. B. Kar *Sens. Actuat. A* 2005, 120, 474.
8. J. Vilcáková; M. Paligová; M. Omastová; P. Sáha; O. Quadrat *Synth. Met.* 2004, 146, 121.
9. O. O. Adetunji, N. –R. Chiou, A. J. Epstein *Synth. Met.* 2009, 159, 2263-2265.
10. F. G. Souza Jr; R. C. Michel; B. G. Soares *Polym. Test.* 2005, 24, 998.

ESTUDIO DEL ELECTRODEPOSITO DEL POLIPIRROL EN PRESENCIA DE ADITIVOS NO ELECTROACTIVOS

C. Dominguez¹, A. Castro-Beltrán², D. Bahena-Uribe¹, S. Sepulveda-Guzman² and R. Cruz-Silva¹

¹Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) – kndy_0608@hotmail.com; ²Universidad Autónoma de Nuevo León – andrescb04@hotmail.com, selenura@gmail.com; ³Universidad Autónoma del Estado de Morelos Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos– rcruzsilva@uaem.mx

El uso de aditivos durante el electrodeposición ha sido usado durante mucho tiempo para promover características específicas en el material. Al agregar un reactivo al electrolito se puede modificar la adhesión, morfología, velocidad de depósito e incluso composición química del material electrodepositado, aun cuando el aditivo no sea electroactivo. En este trabajo se estudiaron diversos aditivos durante el depósito del polipirrol vía electroquímica mediante depósito potencioestático y potenciodinámico. Se estudió un surfactante catiónico, un surfactante aniónico, un polielectrolito catiónico, un polielectrolito aniónico, un surfactante polimérico no- iónico y un polímero no-iónico. La morfología del depósito fue estudiada por microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido. Se hizo un estudio mediante espectroscopía de impedancia en los primeros instantes de crecimiento de la película, a fin de observar la modificación de la interfase por los núcleos de polímero depositado. La microscopía de fuerza atómica también indica el tipo de crecimiento de los primeros núcleos de polímero. Finalmente, se correlaciona el tipo de crecimiento con las curvas de corriente durante el depósito en presencia de los distintos aditivos.

Introducción

El polipirrol (PPY) es uno de los polímeros conductores más estudiados debido a su buena conductividad eléctrica, su estabilidad ambiental y la relativa facilidad de síntesis. El PPY se puede preparar por la oxidación de pirrol en varios solventes orgánicos y en medios acuosos vía química [1] o electroquímica [2]. La polimerización electroquímica ha jugado un papel muy importante en la preparación de películas de polímero conductor, especialmente para las películas de polipirrol (PPY). Una gran cantidad de trabajos de investigación se han dedicado a la optimización de las condiciones de la electropolimerización del pirrol desde que en 1979 Díaz *et al.* prepararon películas de PPY por esta técnica [3]. En el electrodeposición muchas condiciones afectan el proceso y calidad de depósito, tales como el electrolito, pH del medio, concentración de especies, temperatura de depósito, etc. Particularmente, la adición de aditivos en una reacción de electrodeposición por polimerización, puede influir en las propiedades del polímero final. Takabuko [4] estudiaron el proceso de electropolimerización del pirrol en soluciones acuosas, donde observaron el efecto de los aniones de un electrolito sobre la conductividad, la densidad y la morfología de las películas de PPY. Kupila y Kankare [5] encontraron que adicionando un agente surfactante no iónico al medio de reacción aceleró la electropolimerización del pirrol. También se ha estudiado el efecto de los surfactantes no iónicos como el poli (óxido de etileno) (*n*) nonil fenil éter (*n*=4, 7, 10, 15 y 21), en la electropolimerización del pirrol en medio acuoso [6]. Las propiedades mecánicas y la morfología de la superficie de las películas de PPY preparadas a partir de soluciones acuosas con la adición de los surfactantes no iónicos, han mejorado considerablemente comparadas con aquellas

preparadas en ausencia de surfactantes. En este trabajo estudiamos el efecto de la adición de aditivos tipo iónico sobre el depósito electroquímico del PPy. Los aditivos estudiados fueron dos surfactantes iónicos bis(2-etilsulfosuccinato) de sodio (AOT) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y dos polielectrólitos, el poli(cloruro de dialildimetilamonio) (PDADMAC) y el poli(estirensulfonato de sodio -co-ácido maleico) (PSSM). Después se llevo a cabo la caracterización de la morfología por SEM y AFM.

Sección Experimental

2.1. Elaboración del electrolito.

Se utilizaron como electrolitos soluciones preparadas a 0.2 M de Pirrol y 5 mL de ácido clorhídrico (HCl), además de 1% en peso de 4 diferentes aditivos utilizados como son: cloruro de poli(dialildimetil amonio) (PDMAC), Poli(4-estireno sulfónico-co-ácido maleico) sódico (PSSMA), Dioctil sulfocianato de sodio 96% (AOT) y el bromuro hexadeciltrimetilamonio (CTBA) en 50 mL de agua desionizada.

2.2. Electropolimerización.

Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda típica de tres electrodos acoplado a un potencióstato Gill AC (ACM instruments). Teniendo como electrodo de referencia uno de Ag/AgCl, un contraelectrodo de platino y el ITO como electrodo de trabajo. Se utilizó cronoamperometría como técnica electroquímica para hacer los electrodepositos del pirrol con las siguientes condiciones de depósito: 800 mV durante 300 s.

2.3. Caracterización.

Las películas resultantes fueron caracterizadas por microscopía de fuerza atómica (AFM) utilizando un equipo de la Nanoscope IV. Se adquirieron imágenes de fase y de topografía en el modo intermitente. Las películas también fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un NovaNanoSEM 200 de la marca FEI. Las películas fueron observadas a 15KV y una distancia de trabajo de 5 mm. Se hizo análisis de espectroscopía de impedancia en un potencióstato Gill AC (ACM instruments). Se realizaron estudios de impedancia de 0.1 Hz a 100 kHz con una amplitud de ± 10 mV con el electrodo de trabajo sin polimerizar y muestras previamente polimerizadas vía electroquímica por un periodo de tiempo de 1.5 segundos (nucleación).

Resultados y Discusión

3.1. Electrodeposición del polímero

Los datos de las curvas cronoamperométricas para la electropolimerización del pirrol en electrodos de ITO, con PPy, PPy-AOT, PPy-CTAB, PPy-PDMAC y PPy-PSSM se muestran en la Figura 1. Las curvas de electrodeposición se pueden dividir en dos etapas. En los primeros 5 s, hay un incremento de la corriente que es característico de la oxidación y la formación de oligómeros de pirrol. En el rango de 5 s a 40 s, hay un fuerte aumento de la corriente que es característica del crecimiento tridimensional de la película del polipirrol (PPy). A partir de las curvas y del área de depósito, se obtuvo la densidad de carga para cada muestra (Figura 1b), la cual está directamente asociada con el espesor de la película.

Las curvas del PPy-PDMAC y PPy-CTAB tienen el mismo comportamiento que para la curva de PPy sin embargo, el aditivo promueve un depósito menor de polímero al sustrato de ITO. Mientras que para las curvas de PPy-AOT y PPy-PSSMA estas tiene un comportamiento diferente debido a que el aditivo favorece el crecimiento de la película.

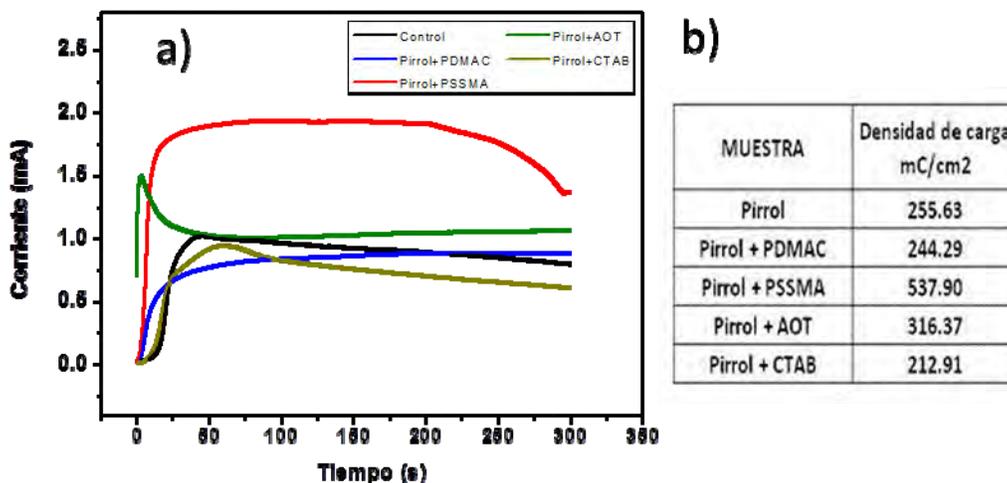


Figura 1. a) Curvas de depósitos de todas las muestras y b) Densidad de carga de todas las muestras.

3.2. Microscopio de Fuerza Atómica.

En la figura 2 se muestra un conjunto de imágenes de AFM de la superficie de las películas de PPy de control y con aditivos. Las condiciones de preparación de todas muestras fueron de 800 mV de potencial en un tiempo de 1.5 segundos esto para observar si tenía alguna influencia los aditivos en el crecimiento inicial del polímero. En la imagen en 3D de la película de PPy se observa una película un poco uniforme con algunos agregados sobre la superficie. Esto indica que a un tiempo corto, apenas empieza a oxidar el polímero y se empieza a depositar en pequeñas cantidades. Esta observación es consistente con las curvas potenciostáticas obtenidas. Para la muestra PPy-CTAB vemos que el aditivo está actuando como inhibidor en el depósito, ya que una menor cantidad de polímero se depositó sobre la superficie y se observa la presencia de granos con diámetro no mayor a los 60 nm. En la imagen topográfica del PPy-PDMAC de manera muy similar se observan granos globulares de tamaños aún más pequeños sobre la superficie del sustrato, lo que nos indica que el crecimiento de la película está siendo afectada por el aditivo. Estos resultados son consistentes con los valores de densidad de carga obtenidos para las películas, en donde aquellas preparadas con los aditivos CTAB y PDMAC muestran un menor depósito. Por otro lado en las imágenes de fase y topográficas para las muestras de PPy-PSSMA y PPy-AOT se observan granos mas uniformes y de mayor tamaño por toda la superficie del sustrato. En el caso de la muestra preparada con AOT se observa un tamaño de grano de alrededor de 0.25 μm . El crecimiento en el grano de nucleación muestra que el crecimiento de la película aumenta significativamente en comparación con el depósito de PPy, indicado que el aditivo de AOT facilita la oxidación del monómero de pirrol en mayor cantidad, por lo que promueve el crecimiento de la película del polímero.

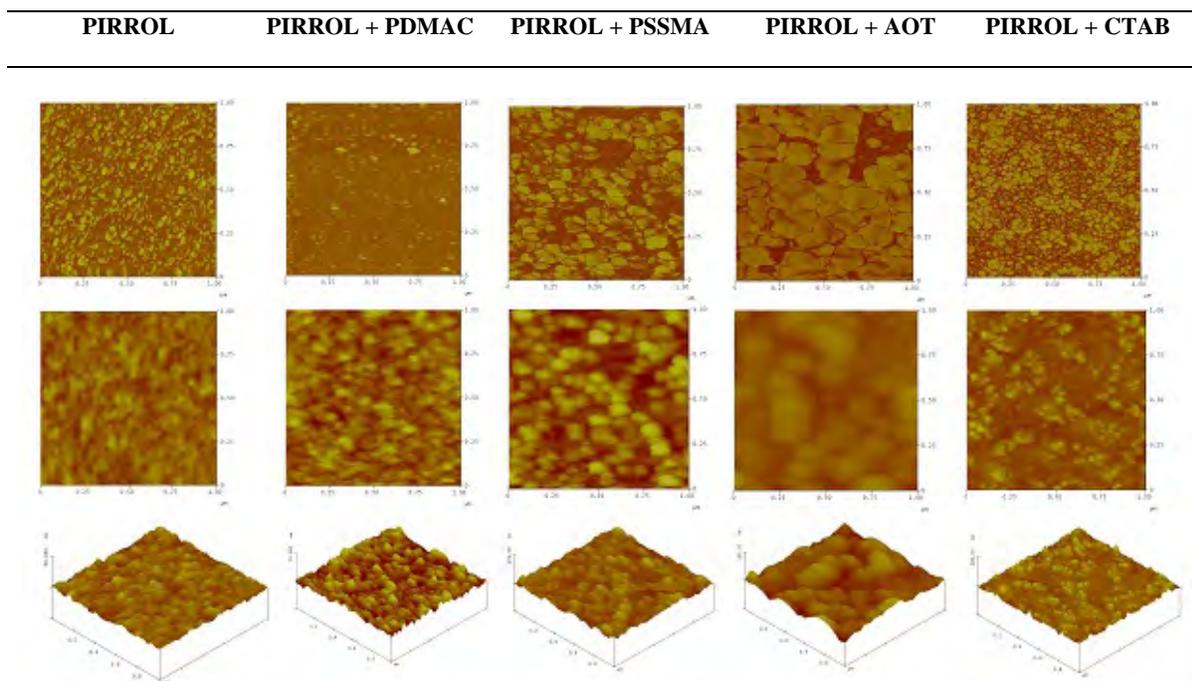


Figura 2. Imágenes de AFM de la nucleación del PPy de control y con aditivos a 1.5 s de depósito a 800 mV. Para todas las imágenes se observó una ventana de 1 μm x 1 μm . En el primer renglón se muestra la imagen de fase, en el segundo de topografía 2D y en el inferior de topografía 3D.

3.3. Microscopio Electrónico de Barrido.

Se prepararon películas de PPy aplicando un potencial de 800 mV por 300 s con la presencia de los diferentes electrolitos. La película de PPy preparada por electrodeposición presenta una morfología globular, además se observa una alta irregularidad en la película (Figura 3a). La morfología de la película cambió significativamente cuando se adicionaron aditivos iónicos. En el caso de la película de PPy-AOT la morfología que presente es más homogénea, evidenciada por el tamaño de las partículas agregadas (Figura 3d). Estos resultados sugieren una mayor interacción entre el sustrato y el PPy en donde se observa la continuidad de la película formada por las partículas. Estos resultados son consistentes con los observados por AFM en donde durante la etapa de nucleación, esta película presenta un tamaño de núcleo mayor sugiriendo un depósito más eficiente. Este comportamiento es muy similar para las películas de PPy-PSSMA y PPy-PDMAC (Figura 3b y 3c). Sin embargo, la película de PPy-CTAB presenta una morfología muy similar a la preparada en ausencia de aditivos. Estos resultados son consistentes con el análisis de la película por AFM durante la nucleación, en donde se observan espacios sin cubrir por el polímero y un tamaño de núcleo muy pequeño que finalmente podría causar el depósito irregular de la película de PPy.

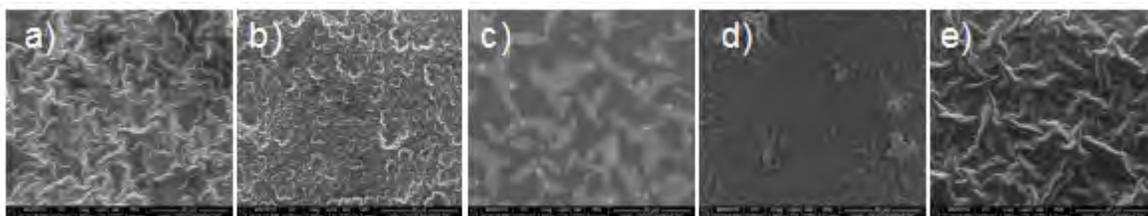


Figura 3. Imágenes de SEM de las películas electrodepositadas de a) PPy y electrodepositadas utilizando diferentes aditivos: b) PPy-PDAMC, c) PPy-PSSMA, d) PPy-AOT, y e) PPy-CTAB.

De acuerdo a los resultados obtenidos por el análisis de la etapa de nucleación de las películas de PPy y el depósito final es posible atribuir la eficiencia en el depósito a la estabilización electrostática de las especies monoméricas oxidadas. La estabilización es favorecida por electrolitos aniónicos como el AOT y PSSMA. Estos resultados son consistentes con los valores de densidad de carga obtenidos, en donde es mayor para las películas PPy-AOT y PPy-PSSMA debido a que se favorece la difusión de las especies monoméricas oxidadas por la estabilización electrostática.

3.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

La forma de los diagramas de Nyquist experimentales se puede asociar a diversos mecanismos o procesos que se están llevando a cabo en la celda electroquímica. Estos se presentan en la interfase metal-medio y nos dan información acerca de las propiedades electroquímicas de la película. En la Figura 4 se presentan los diagramas de Nyquist obtenidos antes y después de la nucleación por 1.5 s para todas las muestras. Donde a altas frecuencias (inset) se observa una especie de lazo inductivo que en la literatura lo asocian a un fenómeno de adsorción de especies. La mitad de un semicírculo que representa la doble capa y nos dice que el comportamiento del sistema está controlado por transferencia de carga; lo cual puede manifestar la presencia de una capa uniforme sobre el electrodo de ITO. Posteriormente se observa una línea recta que representa la difusión de especies de la solución. Así mismo, se puede observar que la resistencia de la solución es mayor para el medio de PPy-AOT y menor para PPy-PDMAC aunque la diferencia no es significativa.

Conclusiones

Las películas de PPy preparadas por deposición potencioestática muestran diferentes comportamientos al utilizar diferentes aditivos electrolíticos. En general, el PPy muestra una nucleación favorecida por los electrolitos aniónicos como el AOT y PSSM. La presencia de estos aditivos también favoreció la homogeneidad de la película de PPy posiblemente por una estabilización electrostática que contribuya a un control en la etapa de difusión de las especies monoméricas oxidadas.

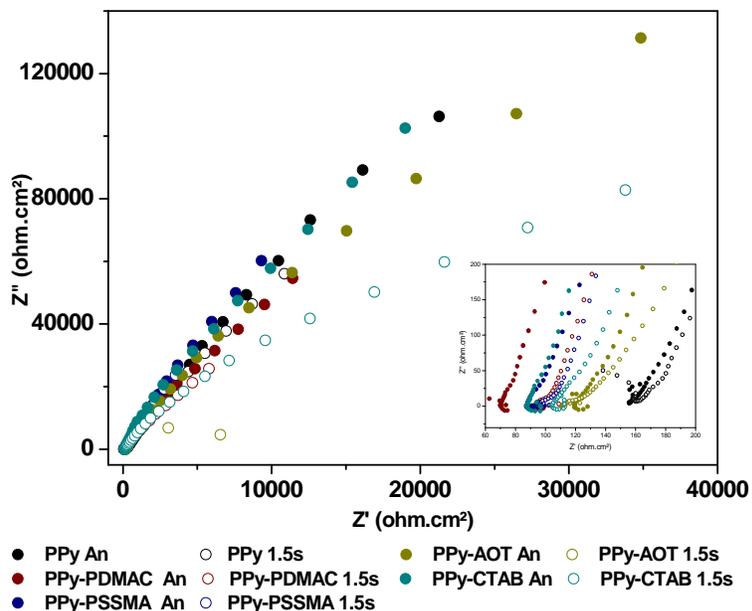


Figura 4. Grafica de impedancia para los depósitos de PPy de control y con aditivos a 1.5s.

Agradecimientos

Este proyecto fue parcialmente financiado por los proyectos J-50313 (2005) y 106365 (2008) de Ciencia Básica de CONACYT.

Referencias

1. S.P. Armes, *Synth. Met.* 1987, 20, 365.
2. J. Ouyang; Y. Li, *Polymer*, 1997, 38, 3997.
3. A. F. Diaz, K. K. Kanazawa *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 635.
4. M. Takabuko, *Synth. Met.* 1987, 18, 53.
5. E.-L. Kupila; J. Kankara, *Synth. Met.* 1993, 55, 1402.
6. Y. Li; J. Ouyang, *Synthetic Metals* 2000, 113, 23

SÍNTESIS PRECISA DE POLÍMEROS CON ARQUITECTURA O FUNCIÓN ESPECIAL

Polimerización de Estireno por ATRP en Disolventes Polares. Desarrollo del Catalizador $\text{Cp}^*\text{RuCl}[\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{-NH-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H})]_2$ Conteniendo Grupos Polares

Claudia Y. Yeverino-Miranda,^{1,2} Ma. Esther Sánchez-Castro², J. Román Torres-Lubián¹

¹ Departamento de Síntesis de Polímeros, CIQA, Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo Coah., C.P. 25100, México. rtorres@ciqa.mx; jane-yeverino13@hotmail.com

² Grupo de Recursos Naturales y Energéticos, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Saltillo. Carretera Saltillo-Monterrey Km 13. Ramos Arizpe Coah. C.P. 25900. jane-yeverino13@hotmail.com; esther.sanchez@cinvestav.edu.mx

Resumen: Se sintetizó y caracterizó el nuevo complejo $\text{Cp}^*\text{RuCl}[\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{-NH-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H})]_2$ (**1**) el cual tiene como característica estructural contener dos grupos polares ácidos para conferir solubilidad en medios polares. Se estudió su actividad catalítica en la polimerización de estireno por ATRP en solventes polares y no polares a 90°C. Se realizaron cinéticas de polimerización en tolueno, etanol y veratrol, encontrando que el catalizador **1** fue activo sólo en los solventes polares. La cinética realizada en etanol procedió 2.9 veces más rápido que la realizada en veratrol, según los valores de las constantes de polimerización aparente (k_p^{app}), obtenidas de los gráficos del logaritmo natural de la concentración inicial de monómero sobre la concentración instantánea de monómero en función del tiempo, las cuales fueron lineales acercándose a una cinética de velocidad de primer orden respecto la concentración de monómero, que siguen las polimerizaciones radicalicas controladas. Sin embargo, respecto al control observado en el crecimiento molecular, la cinética más lenta, la conducida en veratrol, fue la que procedió de manera controlada con crecimiento lineal de los pesos moleculares promedio en número (M_n) en función de la conversión de monómero, y con M_n 's cercanos a los $M_{n(th)}$'s. En comparación, la cinética realizada en etanol, procedió con M_n 's que se alejaron progresivamente por debajo de los $M_{n(th)}$'s que indica un comportamiento similar al de una transferencia de cadena.

Introducción:

Compuestos organometalicos de estructura medio sándwich han mostrado ser importantes catalizadores para la polimerización por ATRP de diversos monómeros vinílicos en diferentes medios.^{1,2,3} También se ha reportado el uso de ésta familia de catalizadores conteniendo ligantes con grupos polares para la polimerización de monómeros vinílicos con grupos polares como: el metacrilato de etilenglicol (EGMA), el metacrilato de 2-etoxi etil (HEMA) y metacrilado de N,N'-dimetilaminoetil (DMAEMA), y en medios más benignos como el etanol.^{4,5}

En la presente contribución se reporta el estudio de la polimerización radicalica controlada de estireno en medios polares utilizando el complejo $\text{Cp}^*\text{RuCl}[\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{-NH-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H})]_2$ (**1**) como catalizador.

Sección Experimental:

El complejo $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ ⁶ y el ácido amino-metil-fosfinobenzoico $\text{PPh}_2\text{CH}_2[p\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}]$ ⁷ fueron preparados de acuerdo a la literatura.

El complejo **1** se sintetizó como sigue: en un matraz bola de 100 ml y bajo atmósfera de argón se colocaron 100 mg de $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ (0.092 mmol) y 258.8 mg $\text{PPh}_2\text{CH}_2[\text{p-NH-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}]$ (0.772 mmol 8.5 equiv.). Posteriormente se transfirieron por la línea de vacío aproximadamente 20 mL de THF seco. Se observó un color café en la mezcla de reacción, se agitó durante 5 h a temperatura ambiente observándose la formación de un sólido amarillo, que fue filtrado a vacío y lavado tres veces con THF y dos con éter etílico. El producto fue secado a vacío durante 5 h. Rendimiento 64% (448.5 mg, 0.476 mmol). $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO}$; r.t ; δ =ppm) 7.59(d, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=8.81$ Hz, 4H), 7.01-7.25(m, 20H), 6.14(d, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=8.26$ Hz, 4H) 5.39(ancho, 2H), 3.70(d, $^2\text{J}_{\text{H-H}}=12.86$ Hz, 2H) 3.19(d, $^2\text{J}_{\text{H-H}}=11.28$ Hz, 2H) 1.03(s, 30H) $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO}$; r.t ; δ =ppm) 169.08(s, CO), 152.11(s, C *ipso* a NH), 134.88(s, *Cipso*), 134.62(s, *Cipso*), 134.35(s, *Cipso*), 133.46 (s, *Corto* a P), 131.93 (s, *Corto* a P), 131.40(s, *Corto-CO*), 130.09(s, *Cpara* a P) 129.48(s, *Cpara* a P) 128.36(s, *Cmeta* a P) 127.89(s, *Cmeta* a P) 117.96(s, *Cipso* a CO), 111.27(s, *Cmeta* a CO), 90.02(s, Cp*), 43.52(ancho, CH_2), 9.41(s, CH_3) $^{31}\text{P-RMN}$ (121.3 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO}$; r.t ; δ =ppm) 31.94 (s).

Cinéticas 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 4.15 mL (36 mmol) de St, 1.82 mL de (etanol o veratrol) como disolvente y 23.34 μL (0.18 mmol) de EtBrP como iniciador. La concentración final de los reactivos fue; $[\text{St}]_0 = 6$ M y $[\text{EtBrP}]_0 = 30$ mM. Posteriormente se tomaron alícuotas de un mililitro y se inyectan a cada tubo Schlenk, en el cual previamente contenía el complejo **1** como catalizador 14.12 mg (0.015 mmol). Posteriormente cada tubo fue desgasificado 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. Se abrieron los tubos y se tomaron alícuotas para determinar la conversión por $^1\text{H-RMN}$. Después se precipitaron los polímeros en metanol (40 mL), se filtraron y secaron en una estufa de vacío a 50°C. Los polímeros fueron caracterizados mediante cromatografía de permeación en gel y $^1\text{H-RMN}$.

Resultados y Discusión:

La ideal principal en el desarrollo del presente trabajo fue realizar la polimerización por ATRP de estireno en solventes polares, para en un futuro extrapolar las condiciones en medios acuosos. Se realizó la síntesis del complejo $\text{Cp}^*\text{RuCl}[\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{-NH-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H})]_2$ (**1**) el cual contiene en su estructura dos fosfinas terciarias conteniendo grupos polares ácidos para incrementar la solubilidad del catalizador en solventes polares. El complejo **1** es la primera vez que sintetiza y por ende la primera vez que se prueba como catalizador en polimerizaciones por ATRP. Primeramente se realizaron pruebas de polimerización en solventes polares como el etanol y veratrol, y en disolventes no polares

como el tolueno. Se encontró que el catalizador **1** sólo fue activo en los disolventes polares mencionados. Se realizaron cinéticas de polimerización de estirno en etanol y veratrol para evaluar el grado de control del catalizador.

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 indicadas en el pie de la figura.

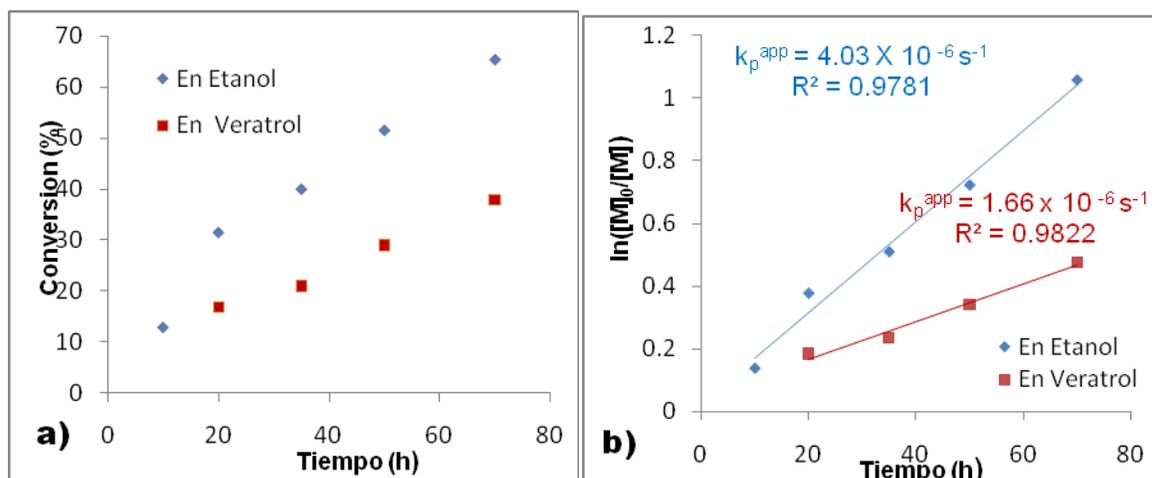


Figure 1. a) Conversión respecto al tiempo b) concentración instantánea de monómero respecto a la conversión del monómero en la polimerización de estirno por ATRP a 90°C. $[St]_0 = 6$ M, $[EtBrP]_0 = 30$ mM, $[I]_0 = 15$ mM.

Como puede observarse, la velocidad de polimerización (R_p) inferida de las constantes aparentes de polimerización (k_p^{app}) resultó 2.4 veces mayor para la cinética de polimerización realizada en etanol que la realizada en veratrol. Este comportamiento puede ser atribuido a la estabilización de los radicales lo que provoca una mayor concentración de éstos, en etanol, incrementando así la R_p . También se ha explicado como un efecto “co-catalizador” que afecta la velocidad de polimerización.⁸ En general, se observa un comportamiento lineal en el gráfico del $\ln([M]_0/[M])$ vs tiempo (Figura1-b) lo que sugiere que la velocidad de polimerización es de primer orden respecto la concentración de monómero y con una concentración de radicales propagantes constante, como es común observar en las polimerizaciones por ATRP.

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 en función de la conversión sólo para la cinética realizada en veratrol, en cambio la realizada en etanol mostró un comportamiento que asemeja a una transferencia de cadena, pues los M_n 's crecieron por debajo de los $M_{n(th)}$'s. El comportamiento del crecimiento de los M_n 's es un reflejo directo del ciclo oxido reducción en el sistema catalítico, así, para el caso de la polimerización en veratrol el intercambio entre las especies activas y durmientes sugiere que se llevan de manera óptima, no así, la realizada en etanol, donde no hay crecimiento del M_n , sugiriendo posiblemente que la especie desactivadora (complejo metálico en su estado de oxidación alto) no está llevando a cabo su función.

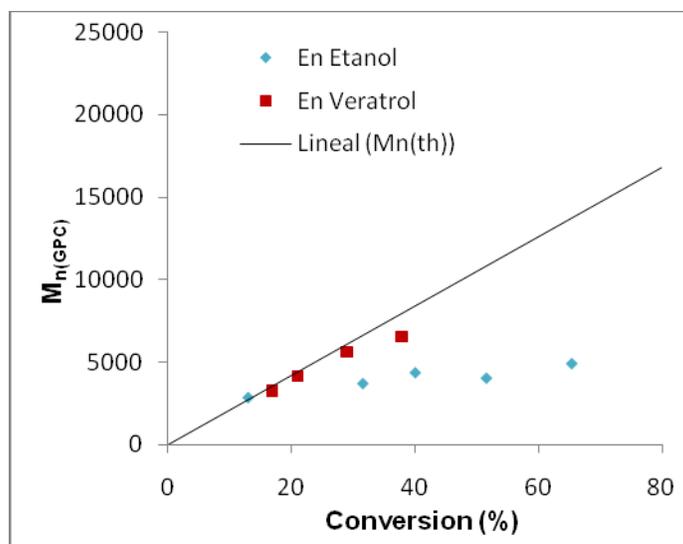


Figura-2. Dependencia del $M_{n(\text{exp})}$ con la conversión de monómero en la polimerización de estireno por ATRP a 90°C . $[\text{St}]_0 = 6 \text{ M}$, $[\text{EtBrP}]_0 = 30 \text{ mM}$, $[\mathbf{1}]_0 = 15 \text{ mM}$.

En la figura-3 se muestran las curvas de GPC para ambas cinéticas de polimerización, observando que las curvas son monomodales y en el caso de la conducida en veratrol, los IPD's son estrechos, valores típicos para una polimerización controlada, indicando que el equilibrio dinámico entre las especies activas y durmiente ocurre rápido en este disolvente.

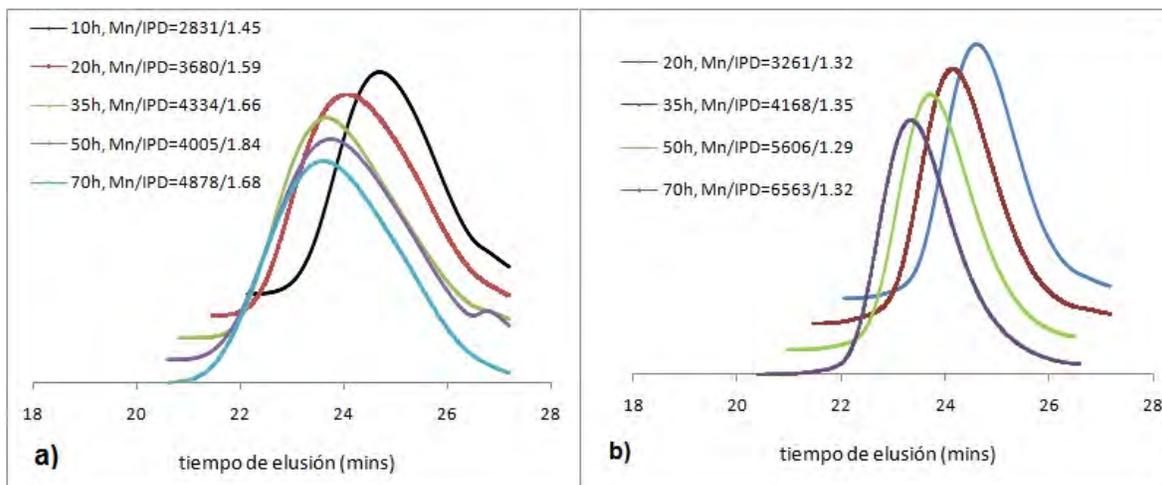


Figure-3. Curvas de GPC de PSt obtenido vía ATRP con el complejo **1** como catalizador a 90°C . a) En etanol, b) en veratrol. $[\text{St}]_0 = 6 \text{ M}$, $[\text{EtBrP}]_0 = 30 \text{ mM}$, $[\mathbf{1}]_0 = 15 \text{ mM}$.

Conclusiones:

Se sintetizó y caracterizó el nuevo complejo $\text{Cp}^*\text{RuCl}[\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{-NH-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H})]_2$ (**1**), de estructura medio sándwich y se estudió su actividad catalítica en la polimerización de estireno por ATRP con 2-bromo propionato de etilo como iniciador, encontrando que el complejo **1** sólo fue activo en disolventes polares; etanol y veratrol.

La polimerización mejor controlada en términos del crecimiento del peso molecular y de los índices de polidispersidad, fue la realizada en veratrol, pero acostas de la velocidad, ya que fue más lenta que la realizada en etanol.

Agradecimientos: Los autores agradecen al CIQA por el proyecto FA0004 y al conacyt por el proyecto CB-2007/83688 y por la beca de licenciatura No. 14123.

Referencias:

- ¹ Kamigaito, M.; Onishi, I.; Kimura, S.; Kotani, Y.; Sawamoto, M. *Chem. Commun.* **2002**, 2694-2695.
- ²) Kamigaito, M.; Watanabe, Y.; Ando, T.; Sawamoto, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9994-9995.
- ³ Stoffelbach, F.; Haddleton, D. M.; Poli, R. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 2099-2105.
- ⁴ Fuji, Y.; Watanabe, K.; Baek, K-Y.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M., *J. Polym. Science: Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2055–2065.
- ⁵ Yoda, H.; Nakatani, K.; Terashima, T.; Ouchi, M.; Sawamoto, M., *Macromolecules*, **2010**, *43*, 5595–5601.
- ⁶ Fagan, P. J.; Ward, M. D.; Caspar, J. V.; Calabrese, J. C.;Krusic, P.; *Organometallics* **1990**, *9*, 1843-1852.
- ⁷ Smith M.; Elsegood M.; *Tetrahedron Letters* 2002, **43** 1299–1301.
- ⁸ Nishikawa, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2204–2209.

SÍNTESIS DE POLÍMEROS TELEQUÉLICOS CON DIVERSAS FUNCIONALIDADES VIA RAFT Y SU APLICACIÓN EN LA PREPARACIÓN DE REDES POLIMÉRICAS

Norma A. Cortez L, Angel Licea Claverie*.

*Centro de Graduados e Investigación. Instituto Tecnológico de Tijuana. Apdo. Postal 1166. Tijuana, B. C. 22000, México. *E mail: aliceac@tectijuana.mx*

Resumen

La polimerización RAFT es un método de polimerización eficiente, versátil y novedoso desarrollado recientemente el cual, es compatible con un amplio intervalo de monómeros, solventes, iniciadores y grupos funcionales. Una ventaja de esta técnica es la posibilidad de diseñar cadenas poliméricas con diferentes funcionalidades en el extremo de la cadena. En este trabajo se reporta la preparación de polímeros telequéllicos de poli(acrilato de n-hexilo) (poliHA) con grupos funcionales reactivos (-OH, -COOH y NH₂) en los extremos de la cadena utilizando siete diferentes agentes de transferencia de cadena (CTA's). Se demostró que el poliHA con grupos terminales OH puede ser derivatizado para introducir grupos vinílicos terminales. Estos telequéllicos fueron evaluados en la preparación de redes poliméricas utilizando diferentes entrecruzantes vía reacciones de amidación, esterificación y de tiol-enos.

Introducción

La polimerización RAFT es un método de polimerización eficiente, versátil y novedoso desarrollado recientemente el cual, es compatible con un amplio intervalo de monómeros, solventes, iniciadores y grupos funcionales.¹ Esto hace a la polimerización RAFT un método ideal para la síntesis de materiales poliméricos bien definidos. El éxito de una polimerización vía RAFT consiste en la elección apropiada del agente de transferencia de cadena (CTA) y condiciones adecuadas de polimerización, lo cual resulta en polímeros con pesos molecular predeterminado, baja polidispersidad (< 1.2) etc.² Una ventaja de esta técnica es la posibilidad de diseñar cadenas poliméricas con diferentes funcionalidades en el extremo de la cadena. Los telequéllicos son polímeros que contienen grupos funcionales reactivos³ (-OH, -COOH, NH₂, -SH, etc) en los extremos de la cadena y son usados en aplicaciones coloidales, catálisis, sistemas de liberación de fármacos, modificación de superficies, copolímeros en bloque, preparación de redes poliméricas, uso de agentes entrecruzantes y como compatibilizantes.⁴ Los polímeros funcionalizados juegan un papel económico muy importante en la actualidad. Son usados industrialmente para la síntesis de copolímeros en bloque los cuales tienen numerosas aplicaciones como elastómeros termoplásticos, dispersantes, etc.⁵ Además son usados en la preparación de redes poliméricas, en las cuales se requiere que las longitudes de la cadena estén bien definidas o bien para la síntesis de estructuras poliméricas con arquitectura compleja.⁶ Por todo lo anterior, la polimerización RAFT es uno de los métodos más usados, además de ser un método muy versátil que permite el control sobre el proceso de polimerización y es

compatible con una gran variedad de monómeros. El carácter viviente de la cadena puede ser confirmado por la presencia del grupo ditio en la cadena polimérica resultante. Evidencia de este fragmento puede ser obtenida por RMN, MS y UV-vis. La habilidad de la cadena para extenderse o formar copolímeros en bloques queda confirmado por la simple adición de monómero e iniciador, lo cual sirve también como evidencia del carácter viviente de la cadena.

Experimental

La preparación de los CTA's y los macro-CTA's se indica en ref. 7. **Preparación del dihidroxi telequelico poli(acrilato de hexilo).** A una solución de carboxi-semitelequelico de PoliHA (0.25 g, 0.037 mmol of Mn = 6771 g mol⁻¹) en 1,4-Dioxano (10 mL) en tubo Schlenk; se añadió 4,4'-azobis(acido 4-cianopentanoico) (0.051 g, 0.185 mmol) en una relación molar de 5:1. La solución fue desoxigenada con argón por 10 min. Luego, La reacción fue llevada a cabo a 70 °C (10 h). Luego de enfriarse, el solvente fue removido a vacío y se añadió hexano a la mezcla y el precipitado fue desechado. Luego, el polímero se disolvió en la mínima cantidad de éter etílico seguido por la adición de metanol, para posteriormente decantarse. Este procedimiento fue repetido tres veces para eliminar monómero y/o oligómeros. Finalmente, el polímero se secó a vacío para obtener un líquido viscoso (0.5 g, 86.2 % rend. de 10100 g mol⁻¹). **Preparación de redes poliméricas:** A una solución de polímero dicarboxitelequelico (Mn= 6598 g/mol, 0.218 g, 0.033 mmol disuelto en 3 mL de diclorometano) se añadió Jeffamine (0.022 mmol), DIC (5 equiv) y DMAP. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente por 15 días. Se obtuvo un gel con un leve color amarillento.

Resultados y Discusión

Uno de los objetivos importantes en esta investigación fue evaluar los diferentes sustituyentes y/o funcionalidad del grupo R de siete distintos ditiobenzoatos sintetizados para este fin; además determinar el efecto en el peso molecular y polidispersidad de los polímeros obtenidos. Los CTA's (Figura 1) pueden generar radicales primarios, secundarios y terciarios que a su vez influyen en la cinética de polimerización debido a que afectan la velocidad de fragmentación.

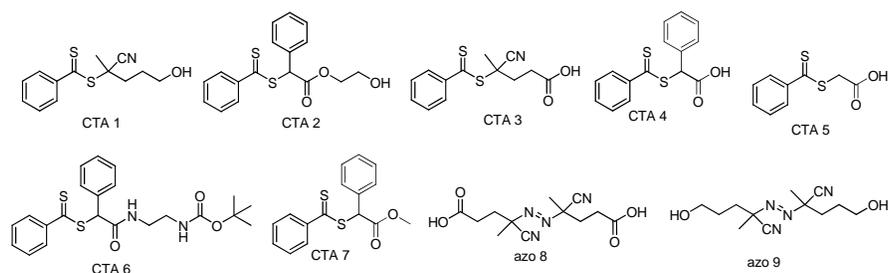
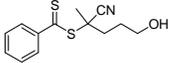
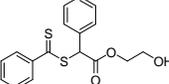
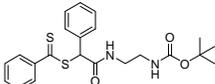
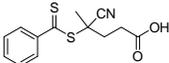
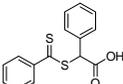
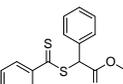
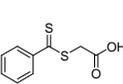


Figura 1. Estructuras de agentes de transferencia de cadena (CTA's) e iniciadores azo usados en la polimerización RAFT de HA.

La Tabla 1 muestra un resumen de las condiciones experimentales (peso molecular, polidispersidad y conversión) de los polímeros de HA obtenidos por polimerización RAFT en presencia de CTA's con diferente funcionalidad. Se pueden observar polidispersidades bajas, entre 1.00 and 1.10 (determinadas por GPC), además de distribución de pesos moleculares

unimodales. Asimismo se puede observar que todos los CTA's fueron efectivos en el control del peso molecular y polidispersidad en la polimerización de HA a excepción del CTA 5, el cual genera un control pobre en la polimerización que resulta en la formación de cadenas de alto peso molecular y baja conversión. El CTA 5 no tiene buen grupo saliente (carboximetil) y el radical generado corresponde a un radical primario. Por otra parte, los CTA's 1 y 3 producen en el paso de fragmentación un radical terciario. Los CTA's 2, 4 6 y 7 generan un grupo saliente secundario que además contiene un grupo aromático voluminoso adyacente al carbono en el cual se genera el radical.

Tabla 1. Polimerización RAFT de HA en 1,4-Dioxano en la presencia de CTA's 1-7 e iniciadores azo 8 y 9 a 70 °C usando una relación molar [HA]₀:[CTA]₀:[AZO]₀ of 320 : 5 : 1.

CTA	Agente RAFT	T, h	Iniciador	Conv. % ^a	M _{n, GPC} (g mol ⁻¹) ^b	M _w /M _n
1		12	Azo 9	50	8195	1.021
2		12	Azo 9	25.4	6042	1.094
6		12	Azo 9	56	8225	1.012
3		12	Azo 8	57.4	9698	1.001
4		12	Azo 8	44	7332	1.012
7		12	Azo 8	46	7365	1.049
5		9	Azo 8	14	14900	1.110

^aConversión por masa del polímero precipitado en metanol

^bValores de peso molecular y PDI determinadas por CPG

El grupo C=S absorbe en la región visible del espectro, lo cual permite el uso de la espectroscopia UV-visible. Determinar y cuantificar el grupo ditio en los polímeros es de gran importancia, porque es un buen indicativo del caracter viviente de la cadena (importante en la polimerización RAFT) o caso contrario, su presencia en el telequérico indica funcionalización incompleta. El fragmento ditio presenta una fuerte absorción a ~346 nm y una débil absorción a ~500 nm, esta última absorción produce el color rojo del polímero.

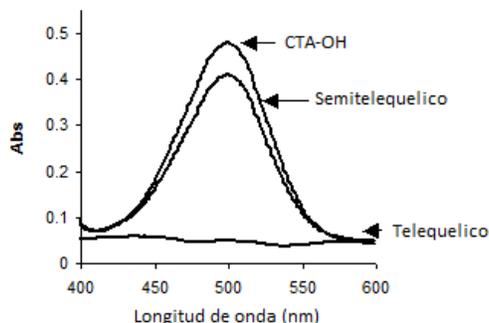


Figura 2. Espectro de absorción UV-VIS del CTA-2 (OH), semitelequéllico poliHA-OH (antes de la reacción con el azo-9) y telequéllico poliHA (OH), ($c = 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$).

En la Figura 3 se puede observar la absorción que genera el CTA-OH, la absorción del semitelequéllico y finalmente, el telequéllico el cual no presenta la absorción, debido a que el grupo ditio fue removido.

Síntesis de polímeros α,ω -telequéllicos

En este trabajo se prepararon polímeros telequéllicos con grupo funcional $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ en ambos extremos y además polímeros heterotelequéllicos con grupos $-\text{NH}_2$ y OH en los extremos, respectivamente. Una vez que fueron obtenidos los polímeros semi telequéllicos, con el grupo funcional (proveniente del CTA), el grupo ditio fue removido con un exceso de iniciador azo en una proporción molar 5:1 azo:polímero, con grupo funcional similar al CTA, para obtener telequéllicos o bien, con un iniciador azo de grupo funcional diferente al del CTA para obtener polímeros heterotelequéllicos. La Figura 3a muestra el espectro de RMN del polímero semitelequéllico en el cual se pueden observar los protones aromáticos correspondientes al grupo ditio, posteriormente en la Figura 3b se muestra el espectro de RMN del polímero telequéllico en el cual se observa que los protones aromáticos correspondientes al grupo ditio desaparecen al ser removidos con un exceso de iniciador azo.

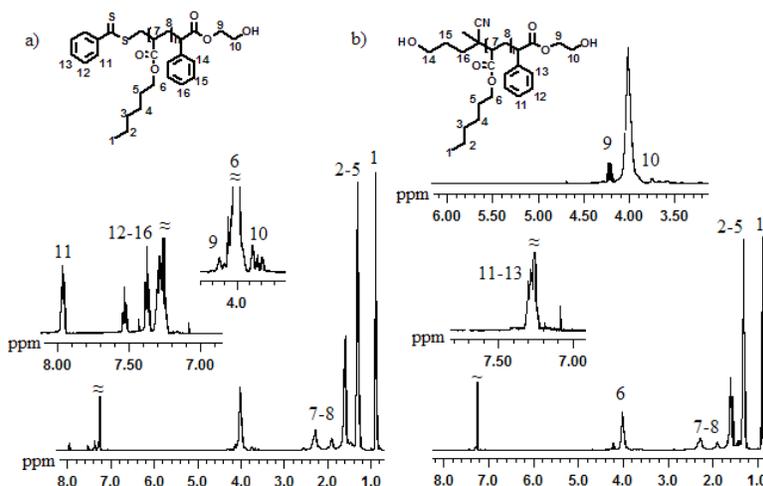


Figura 3. a) Espectro de ^1H RMN del semiteléquellico poli(*n*-acrilato de hexilo) (500 MHz) y b) telequéllico poli(*n*-acrilato de hexilo) (500 MHz).

Preparación de macrogeles de acrilato de hexilo a partir de polímeros telequéricos

En la Figura 4 se muestra uno de los tres métodos utilizados con la finalidad de obtener macrogeles a partir de polímeros telequéricos. Jeffamine fue utilizado como agente entrecruzante.

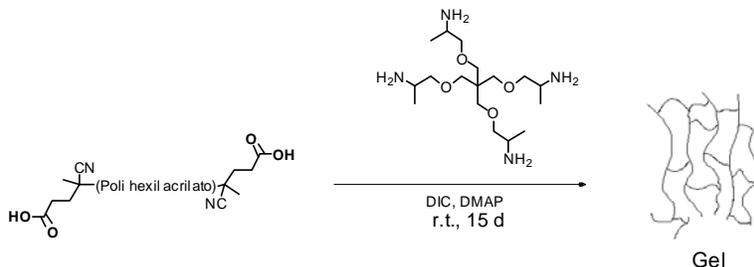


Figura 4. Preparación de macrogeles de poli (acrilato de hexilo).

Conclusiones

Se sintetizaron 7 agentes de transferencia de cadena y se utilizaron en la preparación de polímeros telequéricos de poli(*n*-acrilato de hexilo). Se obtuvo buen control sobre el peso molecular y polidispersidad además de que las reactividades con los diferentes CTA's son muy similares a excepción del CTA 5 el cual muestra un pobre control sobre el peso molecular. Se prepararon de manera exitosa telequéricos funcionalizados -OH, -COOH, NH₂ y vinilos. La formación de redes poliméricas vía amidación con Jeffamine fue exitosa pero requiere largos tiempos de reacción.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo del CONACYT por beca postdoctoral de proyecto CIAM-2003-41414.

Referencias

1. Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromol* 1998, *31*, 5559-5562.
2. Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Moad, G.; Thang, S. H. *Macromol* 1999, *32*, 6977-6980.
3. Favier, A.; Charreyre, M. T.; Chaumont, P.; Pichot, C. *Macromol* 2002, *35*, 8271-8280.
4. Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chem Rev* 2001, *101*, 3661.
5. Liu, S.; Maheshwari, R.; Kiick, K. L.; *Macromol* 2009, *42*, 3-13.
6. Boyer, C.; Liu, J.; Wong, L.; Tippett, M.; Bulmus, V.; Davis, T. P. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2008, *46*, 7207-7224.
7. Cortez, L. N.; Salgado, R. R.; Licea, C. A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2010, *48*, 3033-3051.

ESTUDIO DE LA TRANSICIÓN DE FASE DE HIDROGELES DE PNIPAM MEDIANTE ESPECTROSCOPIA ÓPTICA Y DIELECTRICA

F. Gómez-Galván¹, T. Lara-Ceniceros¹ and H. Mercado-Uribe²

¹ Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C.-Unidad Monterrey, PIIT, Apodaca, NL
² Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN-Unidad Monterrey, PIIT, Apodaca, NL
e-mail: flor.gomez@cimav.edu.mx

Resumen

Desde la década pasada, los hidrogeles de PNIPAM Poli (*N*-Isopropilacrilamida) han llamado la atención por sus propiedades ideales para aplicaciones biomédicas. La PNIPAM en solución acuosa presenta una transición de fase conocida como LCST (Lower Critical Solution Temperature) alrededor de los 32 °C, temperatura cercana a la del cuerpo humano. Hasta ahora, uno de los métodos más usados para medir la LCST en hidrogeles de PNIPAM es la espectroscopía óptica. En este trabajo se usa como método complementario la espectroscopía dieléctrica para evaluar la LCST. Se diseñó un dispositivo experimental para medir en forma simultánea propiedades ópticas y dieléctricas, como la transmitancia, permitividad y pérdida dieléctrica, en un intervalo de temperatura de 32 a 36 °C. Se sintetizaron hidrogeles de PNIPAM variando la cantidad de agente entrecruzante. La reacción de polimerización se llevó a cabo a temperatura ambiente mediante un sistema redox en una atmósfera inerte. Se prepararon muestras en solución acuosa del hidrogel a concentraciones de 0.1% en peso. Mediante el uso de ambas técnicas, espectroscopía óptica y dieléctrica, se obtuvo que la LCST se encuentra entre los 34 y 34.5 °C. La espectroscopía dieléctrica nos proporciona información sobre los cambios a nivel molecular que ocurren en el hidrogel en función de la temperatura, en particular durante la LCST, y nos permite comprender más las interacciones agua-polímero que ocurren en este sistema.

1. Introducción

En las últimas décadas numerosos estudios científicos se han enfocado en la síntesis y caracterización de polímeros sensibles a estímulos para aplicaciones biomédicas. En particular los polímeros termosensibles, han sido de gran interés ya que se aprovecha su separación de fase característica (LCST, Lower Critical Solution Temperature) para la liberación controlada de fármacos. Uno de los termopolímeros más estudiados es la poli(*N*-isopropilacrilamida) (PNIPAM), debido a que presenta una LCST alrededor de 32 °C [1], que es muy cercana a la temperatura corporal humana, lo cual la hace un excelente candidato para aplicaciones biomédicas.

Hasta la fecha existen diversas técnicas para determinar la LCST de microgeles de PNIPAM como la espectrofotometría UV-Vis [2-5], calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry) [3, 6] y dispersión dinámica de luz (DLS, Dynamic Light Scattering) [5-9]. Sin embargo, no existe hasta la fecha reporte alguno sobre el uso de la espectroscopía dieléctrica como método alternativo de medición de la LCST, por lo que la pertinencia de este trabajo radica en ello, ya que esta técnica puede proporcionarnos información sobre las interacciones que ocurren entre el agua y el polímero (microgel).

La espectroscopía dieléctrica es una técnica mediante la cual se pueden observar diversos procesos que ocurren en un material en función de la frecuencia, cuando a éste se le aplica un campo eléctrico oscilante. Los parámetros a medir son las componentes real e imaginaria de la permitividad compleja, ϵ^* , dada por $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$, donde ϵ' es la permitividad dieléctrica y ϵ'' es la pérdida dieléctrica que se relacionan con el almacenamiento y la disipación de energía, respectivamente.

Existe una relación entre la capacitancia C del material que es colocado entre dos placas paralelas conectadas a un campo eléctrico oscilante y la permitividad dieléctrica, dada por $C = \epsilon' C_0$, donde C_0 es la capacitancia del vacío. Al aplicar el campo eléctrico oscilante se inducen dipolos en el material que se orientan con el campo eléctrico, pero su orientación es un proceso que usualmente no toma lugar instantáneamente, lo cual es descrito por la tangente de la pérdida dieléctrica o factor de disipación dado por la expresión $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$.

El objetivo de este trabajo es encontrar y estudiar el punto de transición de fase en los microgeles de PNIPAM en función de la temperatura de manera simultánea mediante espectroscopía óptica y dieléctrica.

2. Método experimental

2.1 Síntesis de microgeles termosensibles

Se sintetizaron microgeles de PNIPAM por polimerización en solución acuosa vía radicales libres. Se utilizó un sistema de iniciador redox para llevar a cabo la polimerización a temperatura ambiente (25 °C) variando el agente entrecruzante. La polimerización fue realizada de la siguiente manera: Se disolvieron 0.5 g de NIPAM (0.17 M), 0.5 ml de una solución al 1% wt de persulfato de amonio (APS, primer componente del sistema redox) y N,N' -metilenbisacrilamida (MBA) en 24 ml de agua bajo agitación constante, utilizando un flujo de argón para mantener atmósfera inerte. Pasados 15 minutos de agitación se agregó el segundo componente del sistema redox, 0.5 ml de una solución al 1% wt de N, N, N', N' -tetrametiletildiamina (TEMED) e inició el tiempo cero de polimerización. El tiempo total de reacción fue de 5 horas. Se sintetizaron dos tipos de microgeles: uno con 0.2×10^{-3} M de MBA (PNIPAM_G1) y otro con 1×10^{-3} M (PNIPAM_G2). Con los microgeles se prepararon muestras en solución acuosa al 0.1% en peso.

2.2 Caracterización óptica y dieléctrica

Se diseñó un dispositivo experimental para evaluar de manera simultánea propiedades ópticas y dieléctricas de los microgeles sintetizados, en función de la temperatura. Dicho dispositivo consta de un bloque de aluminio dentro del cual está inmerso un capacitor de placas paralelas (portamuestras), para la medición de propiedades dieléctricas. El bloque tiene otro portamuestras diferente que en sus costados tiene dos orificios en los que se insertan dos fibras ópticas, una enfrente de la otra para medir propiedades ópticas. 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 muestra. La permitividad dieléctrica (ϵ') y la

pérdida dieléctrica (ϵ'') de los microgeles 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. Para controlar la temperatura se usa un calentador Thermo Electron, Haake DC10 que bombea agua a través de canales interiores en el bloque de aluminio y mediante un termopar se elige la temperatura deseada. Las mediciones fueron tomadas cada $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ y alrededor de la temperatura de transición de fase cada $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un intervalo de $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $36\text{ }^{\circ}\text{C}$, midiendo a la vez el espectro óptico, la capacitancia y el factor de disipación. Después de cada incremento de temperatura, se esperaron aproximadamente 15 minutos para que el sistema alcanzara el equilibrio térmico. El tiempo de integración del espectrómetro varió de 4.5 a 5 s. Las mediciones dieléctricas se realizaron a una en un rango de frecuencias de 100 Hz a 1 MHz, y además en tres diferentes frecuencias: 333, 400 y 480 kHz, con un voltaje de oscilación de 1 V.

3. Resultados y discusión

En la figura 1 se presentan los resultados de las propiedades ópticas y dieléctricas que se obtuvieron para la muestra en solución acuosa de PNIPAM_G1, en un intervalo de $33\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $36\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la figura 1a se muestra la transmitancia en función de la temperatura para una longitud de onda de 500.23 nm. Se puede observar que hay una disminución drástica de la transmitancia a los $34.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, presentándose turbidez en la muestra, esto indica que está ocurriendo una transición de fase. El tamaño de la barra de error se debe a que en el tiempo en que ocurre la transición de fase suceden cambios que son significativos en la muestra. En la figura 1b se presenta la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia. Justamente en la temperatura de transición de fase las curvas se separan en dos grupos y cada conjunto presenta un punto donde se cruzan dichas curvas. El primer punto de cruce se ubica en 14 kHz para el conjunto donde $T < 34.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el segundo en 15 kHz, después de $34.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura a la cual se observa ópticamente la transición de fase. La figura 1c muestra la pérdida dieléctrica en función de la temperatura, se presentan las curvas para tres frecuencias dadas por 333, 400 y 480 kHz. En los tres casos es notorio un pequeño pico precisamente en la temperatura de transición de fase.

En la figura 2 se muestran los resultados para la muestra en solución acuosa de PNIPAM_G2, en un intervalo de $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $36\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la figura 2a se presenta la transmitancia en función de la temperatura con la transición de fase ocurriendo a los $34.5\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la figura 2b se muestra la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia. Nótese que análogamente al caso anterior, las curvas se separan y existen dos puntos de cruce. Para el grupo de curvas por debajo de la LCST dicho punto de cruce se encuentra en 20 kHz, y para el segundo grupo, después de la transición de fase, se recorre la aparición de ese punto a 35 kHz. En la figura 2c se presenta la pérdida dieléctrica en función de la temperatura y se observa de manera similar a la figura 1c un pico en $34.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ en las tres frecuencias de medición.

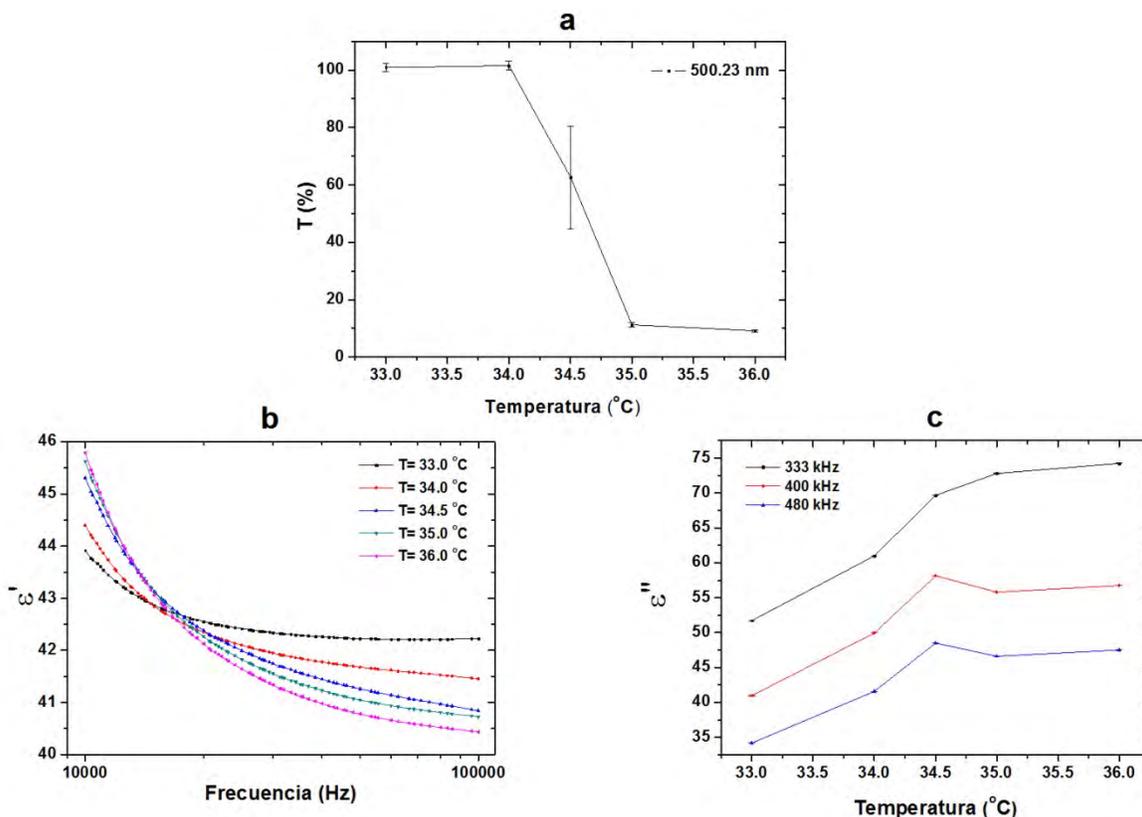


Fig. 1 **a** Transmitancia a una longitud de 500.23 nm, **b** Permitividad dieléctrica en función de la frecuencia para diferente temperaturas, **c** Pérdida dieléctrica para 333, 400 y 480 kHz en función de la temperatura, de la muestra PNIPAM_G1 (0.2×10^{-3} M de MBA).

La transición de fase de estos microgeles no solo es evidente midiendo la transmitancia, sino también a través de la permitividad y la pérdida dieléctrica. Dicha transición refleja cambios que están ocurriendo en las muestras de PNIPAM. La transmitancia disminuye con el aumento de la temperatura debido a que la muestra se va tornando turbia conforme alcanza la temperatura de separación de fases, lo cual ha sido muy bien estudiado por investigaciones previas [2-5]. Físicamente, las cadenas de PNIPAM coalescen y se separan en microdominios que alcanzan dimensiones coloidales, observándose una turbidez en la solución.

Los resultados obtenidos para la permitividad dieléctrica coinciden con lo reportado previamente con agua bidestilada en la ref. [10]. La permitividad aumenta con la temperatura significativamente antes del punto de cruce, después de éste tiende a tomar un valor constante, y la dependencia con la temperatura se invierte. Por otro lado, es interesante que la existencia de una transición de fase en los dos microgeles estudiados pueda ser observada a partir de la evaluación de la permitividad dieléctrica, en la temperatura donde ocurre la LCST las isoterms se agrupan y se cruzan en una frecuencia (a 14 kHz para la muestra PNIPAM_G1 y 20 kHz para la muestra PNIPAM_G2), y después de la temperatura de transición de fase las isoterms se agrupan y se cruzan en otra frecuencia (a 15 kHz para la muestra PNIPAM_G1 y 35 kHz para PNIPAM_G2).

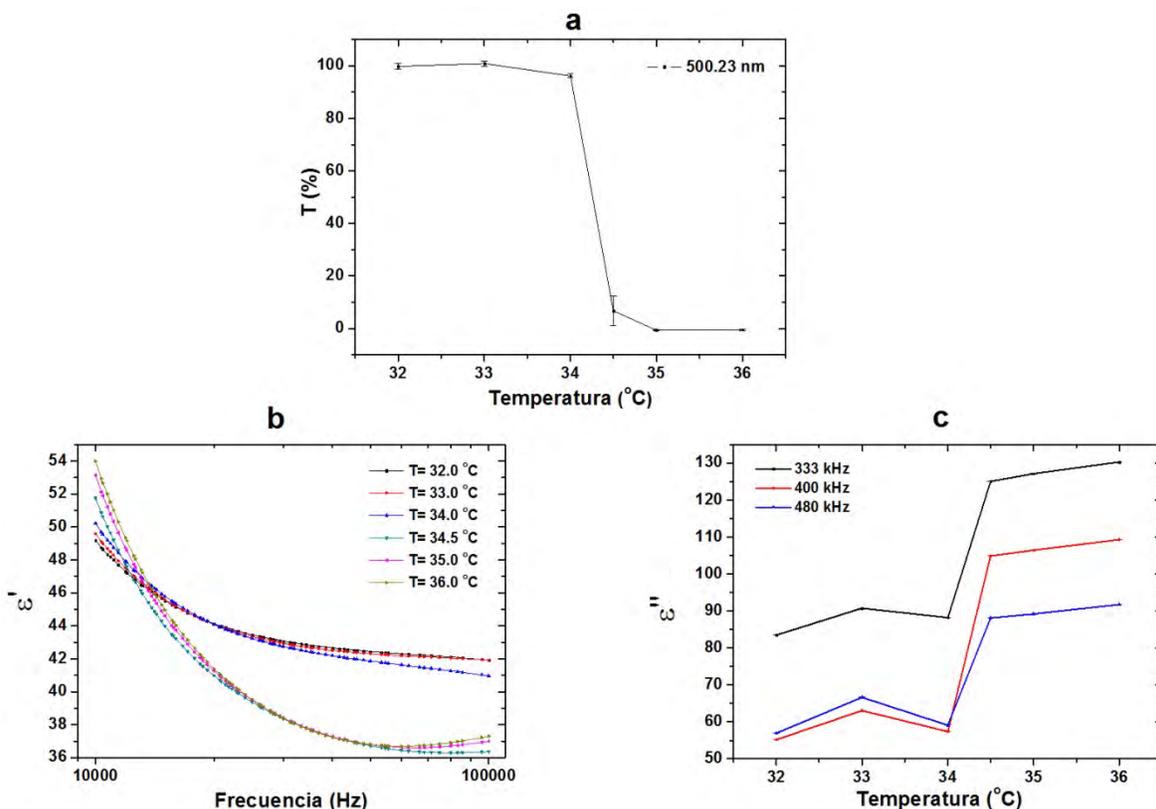


Fig. 2 **a** Transmitancia a una longitud de 500.23 nm, **b** Permitividad dieléctrica en función de la frecuencia para diferente temperaturas, **c** Pérdida dieléctrica para 333, 400 y 480 kHz en función de la temperatura, de la muestra PNIPAM_G2 (1×10^{-3} M de MBA).

Retomando los resultados obtenidos para la permitividad dieléctrica en la región de 10 a 100 kHz, la separación de las curvas en dos grupos y el corrimiento del punto de cruce indican claramente la ocurrencia de la transición de fase, lo cual se puede explicar mediante los cambios a nivel molecular que suceden durante este proceso. El polímero PNIPAM consta de dos partes, una hidrófila (grupo amida) y una hidrófoba (grupo isopropilo). En solución acuosa, el agua se enlaza a los grupos amida través de puentes de hidrógeno y se estructura alrededor de los grupos isopropilo por enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua misma. La transición de fase consiste de dos procesos: rearrreglo de enlaces del agua alrededor de grupos hidrófobos e hidrófilos y la asociación de los grupos hidrófobos en las cadenas de PNIPAM [11, 12]. Con el incremento de la temperatura, la energía térmica rompe enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua que rodean tanto a los grupos hidrófilos como hidrófobos causando que se disocien, siendo los enlaces de estos últimos más débiles. La destrucción parcial de la coraza de agua alrededor de los grupos isopropilo provoca que algunas de las moléculas de agua sean liberadas, y así los grupos isopropilo se unen mediante interacciones de van der Waals entre ellos mismos formando enlaces hidrófobos [12], dando como resultado una transición de fase. Estos cambios a nivel molecular pueden ser observados a través de la permitividad dieléctrica, del punto de cruce hacia la izquierda predomina el fenómeno de migración iónica y hacia la derecha predomina la orientación dipolar [10]. Los resultados parecen indicar que a partir de la temperatura de transición de fase (34.5 °C) el punto de cruce de las isotermas se recorre hacia frecuencias mayores con respecto al conjunto de isotermas menores a 34.5 °C,

implicando que la región donde predomina la migración iónica se amplía. Esto puede deberse a la disociación de las moléculas de agua y por lo tanto, a mayor cantidad de pares iónicos.

4. Conclusiones

En este trabajo se encontró y estudió el punto de transición de fase en microgeles de PNIPAM en función de la temperatura de manera simultánea mediante espectroscopía óptica y dieléctrica. Se implementó un dispositivo con el que se midieron simultáneamente propiedades ópticas y dieléctricas. Se encontró con ambas técnicas que la LCST para los dos microgeles estudiados fue de 34.5 °C. De estos resultados se puede concluir que la transición de fase no solo puede ser estudiada mediante técnicas ópticas, sino también mediante la espectroscopía dieléctrica que aporta información a nivel molecular que no se puede obtener con los métodos ópticos.

Referencias

1. Heskins, M.; Guillet, J. E.; *J Macromol Sci Chem*, **1968**, 2, 1441.
2. Zha, L.; Li, L.; Bao, L.; *J Appl Polymer Sci*, **2007**, 103, 3893.
3. Herrera, A.; Barrera, C.; Zayas, Y.; Rinaldi, C.; *J Colloid Interface Sci*, **2009**, doi:10.1016/j.jcis.2009.10.041.
4. Chen, G.; Hoffman, A.; *Nature*, **1995**, 373, 49.
5. Youhei, K.; Kazuya, Y.; Takao, A.; *J Colloid Interface Sci*, **2009**, 336, 67.
6. Brugger, B.; Richtering, W.; *Langmuir*, **2008**, 24, 7769.
7. Zhang, Y.; Yiang, M.; Zhao, J.; Ren, X.; Chen, D.; Zhang, G.; *Adv Func Mater*, **2005**, 15, 695.
8. Ngai, T.; Auweter, H.; Behrens, H.; *Macromolecules*, **2006**, 39, 8171.
9. Ngai, T.; Behrens, S. H.; Auweter, H.; *Chem Commun*, **2005**, 3, 331.
10. Angulo Sherman, A. A.; Tesis de Maestría, La constante dieléctrica del agua para bajas frecuencias, CINVESTAV, 2010.
11. Zeng, F.; Tong, Z.; *Polymer*, **1997**, 38, 5539.
12. Cho, E. C.; Lee, J.; Cho, K.; *Macromolecules*, **2003**, 36, 9929.

ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE DICLOROSILANOS

Arturo Zizumbo López, Rosa María Félix Navarro, Ángel Licea Claverie.

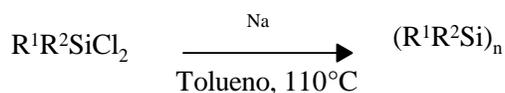
*Centro de Graduados e Investigación en Química, Instituto Tecnológico de Tijuana,
azizumbo@tectijuana.mx, rmfelix2003@yahoo.com.mx, aliceac@tectijuana.mx, Blvd Industrial S/N. Tijuana,
B. C. 22500, México.*

Resumen- La síntesis de polímeros y copolímeros de silicio se han obtenido por acoplamiento químico entre diclorosilanos, pero existe poca reproducibilidad y baja tolerancia a grupos funcionales. Explorando la posibilidad de obtener polímeros de silicio de alto peso molecular a partir de diclorosilanos, la electroquímica es una vía que promete un mayor control del proceso y tolerancia a grupos funcionales. En este trabajo se presenta la obtención de polímeros de silicio por electroreducción de diclorosilanos a potenciales controlados. La obtención de polímeros y copolímeros de silicio se llevo a cabo por electroreducción, a potencial constante (20-45V), en celdas divididas por una membrana neutra en una mezcla de THF/HMPA como solvente (10/1), cátodos de acero inoxidable y ánodos de grafito o acero inoxidable, perclorato de tetrabutilamonio como electrolito soporte (0.2 M) y un diclorosilano o mezcla de diclorosilanos (1 M). Se obtuvo un sólido blanco, el cual corresponde a polímeros y copolímeros de silicio al azar con grupos sustituyentes de carbono.

Introducción

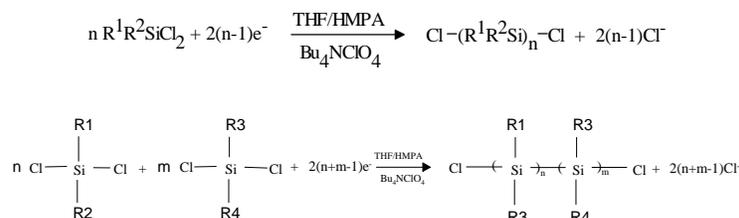
Los polisilanos son polímeros que en su cadena principal están constituidos completamente por átomos de silicio. La acumulación de enlaces Silicio-Silicio en la cadena polimérica presenta una deslocalización electrónica sigma extensiva, como consecuencia de ello, el comportamiento electrónico y fotoquímico de los polisilanos, es muy diferente al de otros polímeros orgánicos e inorgánicos comunes. Muchos de los usos técnicos, así como sus remarcadas propiedades de los polisilanos, son el resultado de esta inusual movilidad de los electrones sigma en la cadena principal.

La síntesis de los polisilanos se ha llevado a cabo principalmente por acoplamiento reductivo de organodiclorosilanos a temperatura de reflujo usando una dispersión de sodio metálico en tolueno [1], Sin embargo, el proceso presenta algunas desventajas obvias, ya que es difícil de controlar, el rendimiento y los pesos moleculares son poco reproducibles.



Explorando la posibilidad polímeros de silicio de alto peso molecular a partir de diclorosilanos, la electroquímica [2] es una vía que promete un mayor control del proceso y tolerancia a grupos funcionales. Debido a que las cadenas pueden presentar rompimiento de enlaces por potenciales de oxidación anódica, la electrosíntesis en celdas electroquímicas simples ha limitado su desarrollo. Para evitar los rompimientos de cadenas por medio del método electroquímico, se ha propuesto usar membranas poliméricas como

separadores en celdas divididas con el propósito de obtener cadenas de mayor peso molecular. En base a lo anterior, en este trabajo se presenta la obtención de polímeros y copolímeros de silicio por electroreducción de diclorosilanos a potenciales controlados usando una membrana polimérica.



Sección Experimental

La obtención de polímeros y copolímeros de silicio se llevo a cabo por electroreducción, a potencial constante (20-45V), en celdas divididas por una membrana neutra en una mezcla de THF/HMPA como solvente (10/1), cátodos de acero inoxidable y ánodos de grafito o acero inoxidable, perclorato de tetrabutilamonio como electrolito soporte (0.2 M) y un diclorosilano o mezcla de diclorosilanos (1 M).

Las reacciones se efectuaron en una celda electroquímica de platos paralelos de flujo continuo con una membrana neutra de polisulfona (Figura 1) de acuerdo a la Tabla 1.

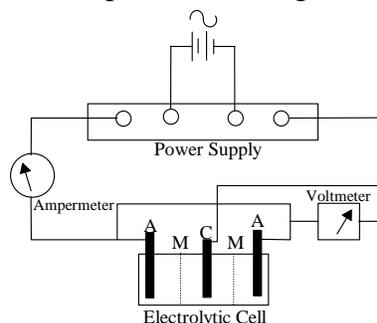


Figura 1. Sistema de electroreducción de clorosilanos en celdas divididas a flujo continuo.

Tabla 1. Condiciones de electroreducción de diclorosilanos

Corrida	Membrana	Electrolito	Clorosilano 1 M 1/1	Cátodo	Ánodo	THF:HMPA V:V	Voltaje V	T Reacción h	Catolito Mn (PDI)
1	Teflon	Bu ₄ NClO ₄	MePhSiCl ₂	Inox	Grafito	10:1	45	2.3	131045 (1.82)
2	Teflon	Bu ₄ NClO ₄	ViMeSiCl ₂	Inox	inox	10:1	45	2.5	132936 (1.72)
3	Polisulfona	Bu ₄ NClO ₄	Ph ₂ SiCl ₂ Me ₂ SiCl ₂	Inox	Inox	9:1	45	15	8490 (1.14)
4	Polisulfona	Bu ₄ NClO ₄	Ph ₂ SiCl ₂ MeViSiCl ₂	Inox	Grafito	9:1	45	7	18520 (1.60)
5	Polisulfona	Bu ₄ NClO ₄	Me ₂ SiCl ₂ MeViSiCl ₂	Inox	Grafito	9:1	45	10	25,170 (1.31)

Después de la electroreducción, la solución fue filtrada y los productos fueron purificados directamente por reprecipitación en etanol. Los productos purificados fueron caracterizados por espectroscopia, IR y cromatografía de permeación en gel, GPC.

Resultados y Discusión

Se obtuvieron los homopolímeros lineales de silicio como el polifenilmetilsilano con pesos moleculares de 131,000 gr-mol, el polivinilmetilpolisilano de pesos moleculares de 133,000 gr-mol. Buscando el alcance de la electrosíntesis orgánica en celdas con membranas neutras para la síntesis de polisilanos, se realizó la electrorreducción mezclas en concentraciones equimolares de dimetildiclorosilano, vinilmetildiclorosilano y difenildiclorosilano, obteniéndose los copolímeros de polidimetil-co-difenilsilano de pesos moleculares de 8,500 g/mol, Polivinilmetil-co-difenilsilano de un peso molecular de 18,500 gr/mol, y polivinilmetil-co-dimetilsilano de 25,000 gr/mol.

Cabe hacer mención que las distribuciones de pesos moleculares obtenidas fueron principalmente monomodales con índices de polidispersidad entre 1.14 y 1.82, lo que sugiere que solo un mecanismo de electrorreducción se lleva a cabo (Figura 2).

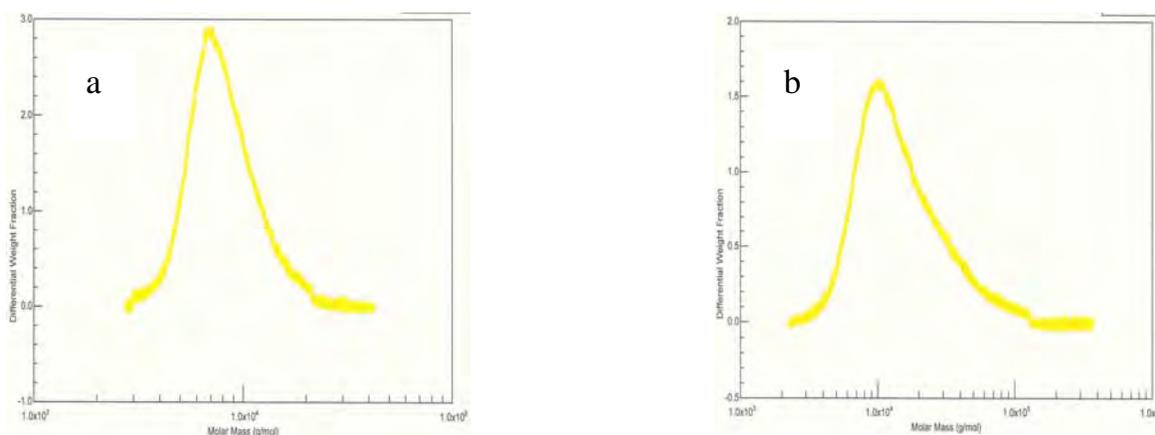


Figura 2. Cromatogramas de GPC para: a) polidimetil-co-difenilsilano y b) polivinilmetil-co-difenilsilano.

La caracterización de los polímeros y copolímeros de silicio presentaron las señales características para los grupos sustituyentes orgánicos unidos a la cadena principal de silicio, así para el polidimetil-co-difenilsilano se observaron las señales en espectroscopia de IR para los grupos metilenos aromáticos a 3064 y 3046 cm^{-1} , los grupos Si-Ph a 1426 y 1094 cm^{-1} , los grupos metilos alifáticos a 2890 y 2950 cm^{-1} , y los grupos del Si-Me a 1246 cm^{-1} . Mientras que para el polivinilmetil-co-difenilsilano el espectro de IR presentó las señales a para los metilos alifáticos a 2834 , 2896 , y 2956 cm^{-1} , los metilenos aromáticos a 3047 y 3046 cm^{-1} , los grupos Si-Vi a 1589 , 1068 , 926 cm^{-1} y los grupos Me-Si a 1256 cm^{-1} , los grupos Si-Ph a 1427 y 1094 cm^{-1} .

Mediante el análisis térmico se puede observar la formación de un residuo a temperaturas mayores de 800°C , que corresponde a la formación de carburo de silicio. Para el poli(vinilmetilsilano), el residuo obtenido fue de 20% (Figura 3), mientras que para el poli(vinilmetil-co-difenilsilano) fue de 62% (Figura 4). Este comportamiento es típico para la pirolisis de los polisilanos y copolímeros de silicio, lo cual confirma la electrosíntesis de polímeros y copolímeros de silicio.

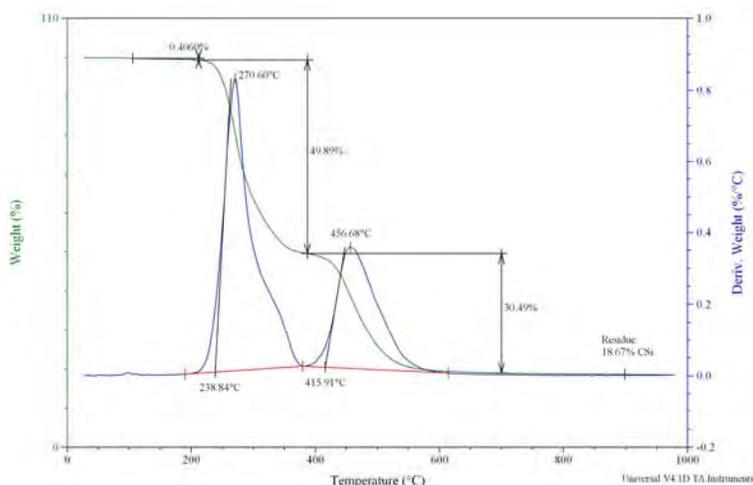


Figura 3. Análisis termogravimétrico del Poli(vinilmethylsilano).

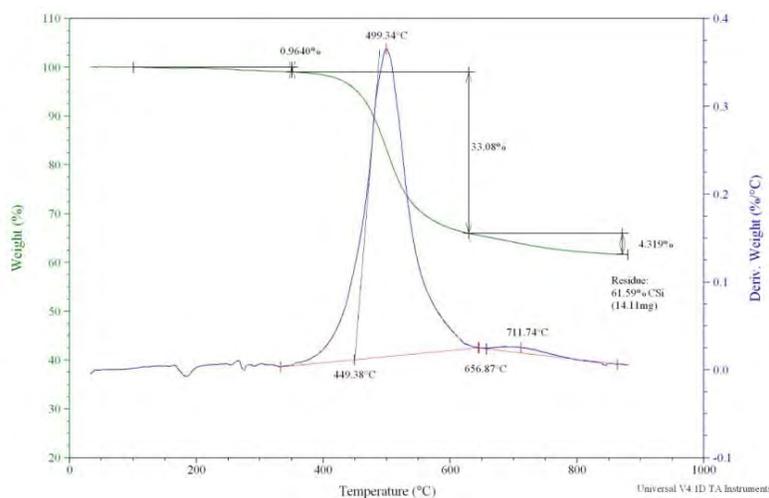


Figura 4. TGA para el poli(vinilmethyl-co-difenilsilano).

Conclusiones

En el catolito se obtuvo un sólido blanco, el cual pudo confirmarse por técnicas espectroscópicas que corresponde a polímeros y copolímeros de silicio al azar con grupos sustituyentes de carbono. El uso de membranas favoreció el incremento de pesos moleculares en la electrosíntesis de los polímeros y copolímeros de silicio. En la electroreducción de diclorosilanos se pueden usar ánodos de sacrificio como el acero inoxidable y ánodos resistentes a oxidación anódica como el grafito.

Agradecimientos

A la DGEST por el apoyo al proyecto 945.08-P.

Referencias

1. P. Trefonas, J. R. Jr. Damewood, R. West, R. D. Miller, *Organometallics*, 1985, 4, 1318-1319.
2. D. Deffieux, M. Bourdeau, C. Biran, and J. Dunogues, *Organometallics*, 1994, 13, 2415-2422.

"286" EFECTO DE LA RELACIÓN DE MONÓMEROS, TAMAÑO DE PARTÍCULA Y TIEMPO DE ALIMENTACIÓN, EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y EN EL ACOMODO DE LAS CADENAS, DE LOS COPOLÍMEROS DE COMPOSICIÓN VARIABLE. SISTEMA: ACRILATO DE BUTILO/ESTIRENO.

Francisco Augusto Núñez Pérez, phd_paco@hotmail.com, Universidad de Guadalajara, Mexico; Luis Javier González Ortiz, phd_paco@hotmail.com, Universidad de Guadalajara; Carlos Federico Jasso Gastinel, carlos.jasso@cucei.udg.mx, Universidad de Guadalajara.

En el presente trabajo se sintetizaron copolímeros donde la composición química varía de un extremo a otro de manera gradual (copolímeros de composición variable (CCV)). Analizándose el efecto mecánico (estático y dinámico) de los materiales, al modificarse los parámetros de síntesis, como la relación monómero/siembra, el diámetro de la partícula siembra y el tiempo de alimentación. Además se realizó una caracterización mediante Resonancia magnética nuclear que permitió evaluar el acomodo de las cadenas y su efecto en las propiedades del material. 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. Causando un mayor efecto en las propiedades de los materiales.

DESARROLLO DE NUEVOS ADITIVOS ANTIENCOGIMIENTO A PARTIR DE LA GLICERINA PARA LA FOTOPOLIMERIZACIÓN CATIONICA DE MONÓMEROS EPÓXICOS.

Amy Grace Savage Gómez, María Lydia Berlanga Duarte, Ricardo Acosta Ortíz, Aída E. García Valdéz

*Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA). Blvd. Enrique Reyna Herosillo # 140. Saltillo, Coahuila, México. C.P. 25253. Tel. 844 4389830.
agsavage@hotmail.com, lydiab@ciqa.mx, racosta@ciqa.mx, aegarcia@ciqa.mx.*

Resumen

En el presente trabajo se reporta la síntesis de dos nuevos monómeros de tipo ortoepirocarbonato funcionalizados con grupos hidroxilo, uno monofuncionalizado (HEMI SOC OL) y el otro con dos grupos hidroxilo (SOC DIOL). Estos monómeros se obtienen al hacer reaccionar la glicerina con el tetraetilortocarbonato. Una vez sintetizados y caracterizados se estudió el efecto de estos monómeros como agentes antiencogimiento en la fotopolimerización cationica de los monómeros epóxicos 3,4 EP y BADGE. Al analizar la reactividad de estos 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 monómero SOC DIOL se alcanzó una conversión de 85 %, observándose una disminución en la velocidad de polimerización al incrementar la concentración de los mismos. Mediante el análisis de DMA se encontró que el SOC DIOL puede promover reacciones de entrecruzamiento o de transferencia de cadena en las polimerizaciones de los monómeros 3,4 EP y BADGE, debido a los grupos hidroxilo en su estructura; esto depende de la concentración del aditivo y del tipo de monómero epóxico utilizado. Estos monómeros resultaron ser efectivos como agentes antiencogimiento al incrementarse su concentración en la formulación del monómero epóxico. En la polimerización del monómero 3,4 EP con el SOC DIOL se observó una reducción de 45 % en comparación con el encogimiento presentado por el 3,4 EP sin aditivos. En la polimerización del BADGE con el SOC DIOL, el nivel del encogimiento se redujo hasta en un 56 % al usar 20 % del aditivo, mientras que al aumentar la concentración al 30 % no solo se suprimió el encogimiento sino que se observó una expansión del volumen de un 13 %.

Introducción

El encogimiento que se presenta al llevarse a cabo una polimerización es un fenómeno común en 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 estudiado diferentes estrategias para contrarrestar este problema y una de las más eficientes ha sido el uso de aditivos que promuevan la expansión en volumen reduciendo o eliminando el nivel de encogimiento¹.

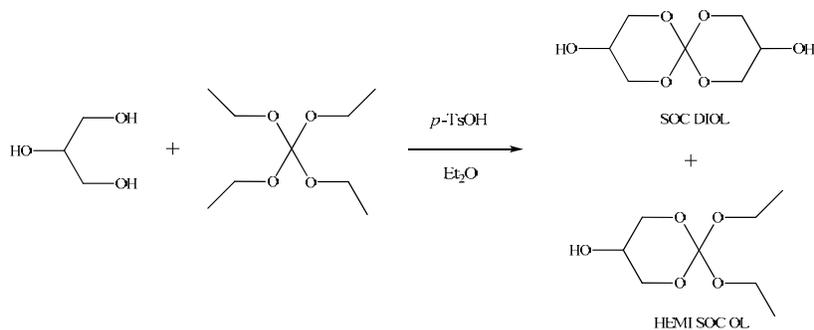
En el área de las fotopolimerizaciones el encogimiento también representa un serio problema ya que este tipo de polimerización por sus características, tiene un amplio uso a nivel industrial. El proceso de fotopolimerización causa cambios significativos e irreversibles en sus propiedades físicas, como la fase, la solubilidad, la adherencia, el índice de color así como la conductividad eléctrica. Tiene diversos usos industriales, tales como los recubrimientos, modificación superficial y de materiales, incluyendo adhesivos y selladores; tintas de impresión, materiales ópticos y optoelectrónicos², en los últimos años,

ha sido utilizada para aplicaciones biomédicas como rellenos dentales y piezas elaboradas mediante estereolitografía³. 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 fotopolimerizaciones³. Específicamente las resinas epóxicas curadas catiónicamente 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 compuestos⁴.

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 estos monómeros se encuentran los ortoespirocarbonatos (SOC), ortoespiroesteres (SOE) así como otro tipo de monómeros bicíclicos⁵. Los ortoespirocarbonatos (SOC) son compuestos bicíclicos con un carbono como átomo central conectado con cuatro átomos de oxígeno. Este doble acetal cíclico es estable bajo condiciones básicas, pero fácilmente sufren apertura de anillo al ser catalizadas por compuestos catiónicos⁶. Estos tipos de monómeros son más eficientes para las fotopolimerizaciones catiónicas, ya que a diferencia de los monómeros comúnmente utilizados, presentan expansión de volumen⁷. Bailey fue el primero en reportar esta propiedad⁸. Además al ser utilizados como comonómeros en formulaciones de resinas de tipo epóxicas, los ortoespirocarbonatos imparten flexibilidad a la red polimérica formada reduciendo la tensión interna del polímero final, debido al volumen libre que se genera por la presencia de los grupos carbonato⁹.

Sección Experimental

La síntesis se llevó a cabo mediante la reacción de transesterificación de la glicerina con el tetraetilortocarbonato en presencia del ácido *p*-toluensulfónico. Los monómeros SOC DIOL y HEMI SOC OL, se caracterizaron mediante FT-IR, RMN y CCD.



Posteriormente el SOC DIOL y HEMI SOC OL fueron evaluados como agentes antiencogimiento con los monómeros epóxicos 3,4 EP y BADGE de la siguiente manera:

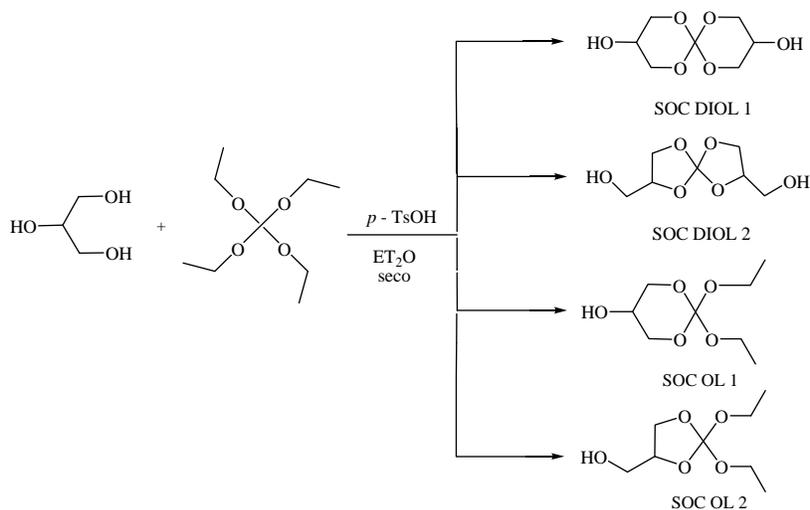
- Determinación de las cinéticas de fotopolimerización de las formulaciones de los monómeros mediante la técnica de Tiempo Real-FT-IR (RT-FT-IR).

- Determinación del cambio de volumen mediante la determinación de la densidad de las formulaciones de los monómeros antes y después de la polimerización
- Determinación de las propiedades viscoelásticas de las películas obtenidas mediante el análisis dinámico mecánico (DMA)

Resultados y Discusión

Se obtuvieron dos líquidos viscosos, uno soluble en éter etílico y otro soluble en metanol. La fracción soluble en metanol resultó ser una mezcla de un par de isómeros de diol ortoespirocarbonato 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 ortoespirocarbonato monofuncionalizado nombrado como HEMI SOC OL 1 y HEMI SOC OL 2.

La mezcla de SOC DIOL se obtuvo en un rendimiento del orden de 50% mientras que la mezcla de SOC OL se obtuvo con un rendimiento del orden de 25 %.



En la Figura 1, se presenta el espectro de RMN de ^1H , así como la asignación de los protones en las estructuras de los monómeros de la mezcla de SOC DIOL (y) y de la mezcla de SOC OL (x).

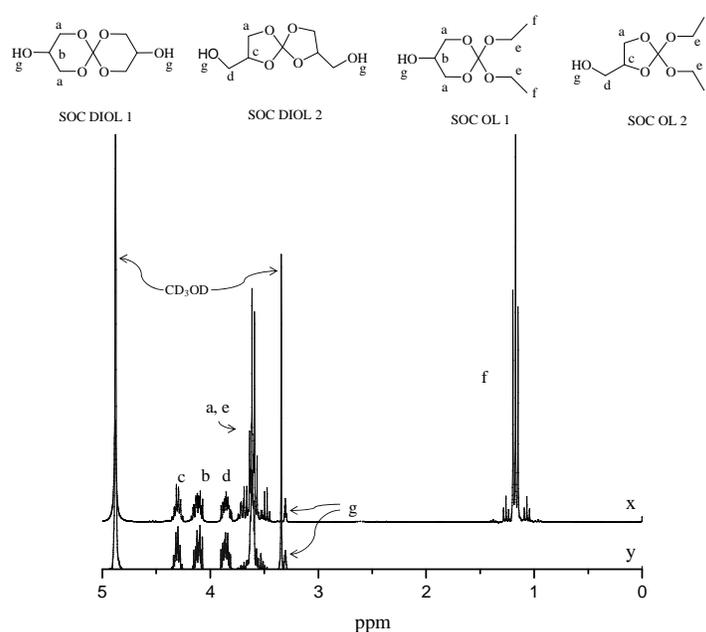


Figura 1. Espectro de RMN de ^1H de 300 MHz a temperatura ambiente de la mezcla de SOC DIOL (y) y de la mezcla de HEMI SOC OL (x) en metanol deuterado.

Una vez preparados los compuestos SOC DIOL y HEMI SOC OL se procedió a evaluar su comportamiento como aditivos antiencogimiento en la fotopolimerización de monómeros epóxicos. Para investigar la manera en que podrían influir estos aditivos sobre la velocidad de fotopolimerización del monómero se llevaron a cabo las cinéticas de fotopolimerización mediante la técnica de espectroscopia infrarroja en tiempo real (RT-FT-IR).

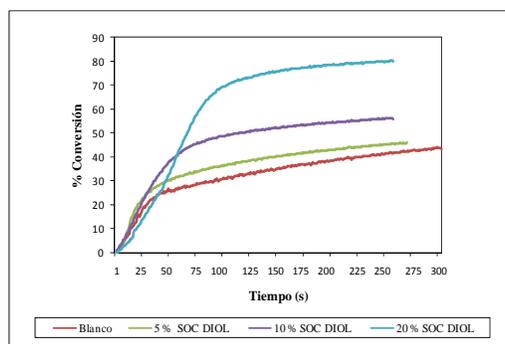


Figura 2. Efecto de la concentración de la mezcla de SOC DIOL en la polimerización del 3,4 EP en presencia de un 1 % del iniciador DPPI.

Se puede observar que al agregar el monómero SOC DIOL se tuvo un efecto positivo sobre la fotopolimerización del monómero 3,4 EP ya que incrementa ligeramente la velocidad de polimerización y además se incrementa el grado de conversión del monómero. Además que se puede observar que efectivamente se están formando cadenas de poliétercarbonato por la aparición de las señales en 1790 y 1050 cm^{-1} .

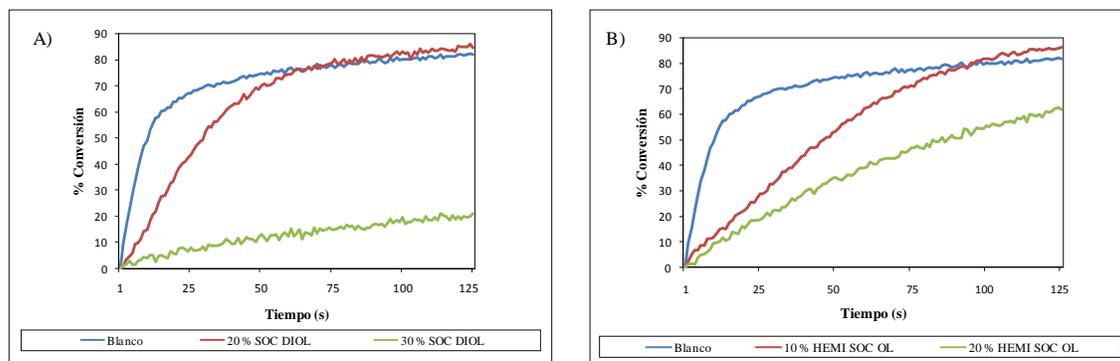


Figura 3. Efecto de la concentración de la mezcla de SOC DIOL (A) y HEMI SOC OL (B) en la polimerización del BADGE en presencia de un 2 % del iniciador TPS.

Al adicionarse el SOC DIOL en la formulación del monómero BADGE, se puede observar que al incrementar la concentración del monómero, la velocidad de fotopolimerización disminuyó significativamente, esto puede atribuirse a que la reactividad del monómero BADGE es mayor que la que presenta el SOC DIOL. Al igual al adicionarse el HEMI SOC OL a las formulaciones, la velocidad de polimerización se ve disminuida en mayor proporción, en comparación con el SOC DIOL. Por lo tanto se puede decir que la reactividad del sistema de fotopolimerización del HEMI SOC OL es menor que la que se presenta al fotopolimerizar el SOC DIOL con el monómero BADGE.

El monómero SOC DIOL redujo significativamente el encogimiento del poliéter obtenido de la polimerización del monómero 3,4 EP, ya que al agregarse en una concentración de 5 y 10 % se alcanzó una reducción del nivel del encogimiento del 29 y 38 % respectivamente, mientras que al incrementar la concentración a 20 % se logró una reducción del 45 % en comparación con el encogimiento presentado por el 3,4 EP sin el aditivo.

Tabla 1. Densidad de las formulaciones líquidas y de las películas de polímero producto de la polimerización del 3,4 EP y SOC DIOL y los valores del encogimiento calculados.

Muestra	$\rho(l)$ (g/mL)	$\rho(p)$ (g/mL)	VI (mL/g)	Vp (mL/g)	Δ Encogimiento (%)
3,4 EP	1.1615	1.2095	0.8610	0.8268	-3.97
5 % SOC DIOL	1.1804	1.2148	0.8472	0.8232	-2.83
10 % SOC DIOL	1.1860	1.2162	0.8432	0.8222	-2.48
20 % SOC DIOL	1.1903	1.2168	0.8401	0.8218	-2.18

En el caso de las formulaciones del monómero BADGE también se puede decir que el SOC DIOL actúa como un agente antiencogimiento o de expansión de volumen, ya que al agregarse un 10 % del SOC DIOL se presentó una reducción en el nivel de encogimiento de 16 %, mientras que para una concentración de 20 % se tiene una reducción de 56 %, comparado con el encogimiento presentado por el BADGE sin aditivos. Presentándose

expansión de volumen del 13 % durante la polimerización, cuando se utilizó una concentración de SOC DIOL del 30 %.

El monómero HEMI SOC OL presentó disminución del encogimiento al incrementar su concentración en la fotopolimerización. Ya que cuando se agregó en un 10 % se presentó una reducción en el nivel de encogimiento de 54 %, al incrementar la concentración a 20 % el nivel de encogimiento disminuye en un 64 %, teniendo una máxima reducción del encogimiento de 78 % para una concentración de 30 % comparado con el encogimiento presentado por el BADGE sin aditivo.

Tabla 2. Densidad de las formulaciones líquidas y de las películas de polímero producto de la polimerización del BADGE con el SOC DIOL y el HEMI SOC OL y los valores del encogimiento calculados.

Muestra	$\rho_{(l)}$ (g/mL)	$\rho_{(p)}$ (g/mL)	Vl (mL/g)	Vp (mL/g)	Δ Encogimiento (%)
BADGE	1.0835	1.1775	0.9229	0.849	-7.98
10 % SOC DIOL	1.1061	1.1859	0.9041	0.8433	-6.73
20 % SOC DIOL	1.1521	1.1941	0.8680	0.8375	-3.51
30 % SOC DIOL	1.2061	1.1934	0.8291	0.8380	1.07
10 % HEMI SOC OL	1.1421	1.1855	0.8756	0.8435	-3.66
20 % HEMI SOC OL	1.1550	1.1888	0.8658	0.8412	-2.84
30 % HEMI SOC OL	1.1777	1.1989	0.8491	0.8341	-1.77

Mediante el análisis de DMA se encontró que el SOC DIOL puede promover reacciones de entrecruzamiento o de transferencia de cadena en las polimerizaciones de los monómeros 3,4 EP y BADGE, debido a los grupos hidroxilo en su estructura; esto depende de la concentración del aditivo y del tipo de monómero epóxico utilizado. En el caso del monómero HEMI SOC OL se encontró que no fue tan efectivo en preservar el módulo elástico debido a que promueve en mayor proporción reacciones de transferencia de cadena.

Conclusiones

Se llevó a cabo la síntesis de los monómeros SOC DIOL y HEMI SOC OL los cuales se prepararon al hacer reaccionar el tetraetilortocarbonato con glicerina.

Al llevarse a cabo la fotopolimerización del monómero epóxico 3, 4 EP en presencia del SOC DIOL se observó un ligero incremento en la velocidad de fotopolimerización, así como en el grado de conversión. Por el contrario al fotopolimerizar el monómero BADGE en presencia de la mezcla de SOC DIOL y de la mezcla de HEMI SOC OL, se observó una disminución tanto en la velocidad de polimerización como en el grado de conversión al incrementar la concentración de los mismos. Esto se atribuye a la menor reactividad del SOC DIOL y del HEMI SOC OL en comparación con el BADGE.

Los monómeros SOC DIOL y HEMI SOC OL redujeron efectivamente el encogimiento del polímero obtenido de la fotopolimerización de los monómeros epóxicos 3,4 EP y BADGE. Mediante el análisis de DMA se encontró que en el caso del 3,4 EP a bajas concentraciones de la mezcla de SOC DIOL se producen reacciones de entrecruzamiento originadas por el carácter bifuncional del monómero, mientras que a altas concentraciones predominaron las reacciones de transferencia de cadena, resultando en la formación de polímeros de bajo peso molecular y por lo tanto con propiedades mecánicas reducidas. En el caso del BADGE se encontró que al utilizar la mezcla de SOC DIOL predominaron las reacciones de entrecruzamiento, mientras que el HEMI SOC OL no fue tan efectivo en preservar el módulo elástico debido a que promueve en mayor proporción reacciones de transferencia de cadena, incrementando la flexibilidad.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo otorgado al proyecto No. 80108 “Desarrollo de nuevos monómeros expandibles de tipo ortoespirocarbonato para polimerizaciones catiónicas”

Referencias

1. Rockicki G., *Prog. Polym. Sc.*, **2000**; 25: 259.
2. Dong-an Wang, Jennifer H. Elisseeff in “Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering”. Ed. Gary L. Bowlin and Gary Wnek. **2004**.
3. Daisuke Nagai, Masaki Nishida, Tomomi Nagasawa, Bungo Ochiai, Koji Miyazaki, Takeshi Endo. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, 27, 921–925.
4. 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.
5. 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.
6. Stansbury JW In: Sathir RK, Luck RM. “Expanding Monomers”. Boca Raton, FL: CRC Press, **1992**.
7. Brady R.F., *J. Macromol. Sc. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1992**, 32, 135.
8. Endo T, Bailey WJ. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1975**, 13, 193.
9. Takata T., Endo T.; *Prog Polym Sci.* **1993**, 18, 839.

POLÍMEROS PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS Y BIOMATERIALES

"287" LIBERACIÓN DE AMPICILINA SÓDICA DESDE HIDROGELES SENSIBLES A LA TEMPERATURA Y AL pH.

Eduardo Mendizabal, lalomendizabal@hotmail.com, Universidad de Guadalajara, Mexico; Aaron Peregrina, aapl69@hotmail.com, Universidad de Guadalajara; Jorge Cortes, Jorcortes@hotmail.co, Universidad de Guadalajara.

En este trabajos se presenta la síntesis de hidrogeles de n-isopropilacrilamida-co-ácido itacónico en solución acuosa, con relaciones de monómero de 95/5, 90/10 y 85/15. Los hidrogeles fueron purificados, secados y pesados. Hidrogeles de dimensiones y pesos conocidos son cargados del fármaco utilizando soluciones saturadas de ampicilina sódica. Cuando las muestras alcanzan el equilibrio (determinado por la cinética de hinchamiento de las muestras en agua destilada), son retiradas del medio. Las muestras con medicamento se colocan a secar a 35°C en una estufa de vacío hasta peso constante con lo que se determina la cantidad de medicamento cargado. Luego los xerogeles cargados son colocados en agua destilada a 37°C, y se determinó el efecto del pH del medio (1.2, 4.5 y 6.5) sobre la liberación del fármaco. La cantidad liberada se midió mediante espectroscopía de masas.

SINTESIS DE NANOHIJROGELES INTELIGENTES MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN INICIADA POR RADIACIÓN GAMMA

R. Peralta-Rodríguez¹, A. L. Zerrweck-Maldonado^{1,2}, I. Meléndez-Ortiz¹, E. Bucio³

¹ Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No. 140, Saltillo, Coahuila. rene@ciqa.mx, ivan_melendez380@hotmail.com; ² Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila lzerrweck@hotmail.com; ³ Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM ebucio@nucleares.unam.mx

Resumen

En este trabajo se realizó la síntesis de poli(N,N'-dimetilaminoetilmetacrilato), PDMAEMA, mediante polimerización en microemulsión en semicontinuo a 70 °C utilizando dodecilsulfato de sodio (SDS) como surfactante y persulfato de potasio (KPS) como iniciador. El látex obtenido fue expuesto a irradiación gamma utilizando etilenglicoldimetacrilato (EGDMA) como agente entrecruzante para la obtención de los nanohidrogeles. Los nanohidrogeles también fueron sintetizados mediante la irradiación directa de las microemulsiones. En ambos casos se determinó el efecto de la relación H₂O/SDS (99.5/0.5, 98/2, 97/3) empleada, la cantidad de agente entrecruzante (1-10 % en peso con respecto a la cantidad de monómero adicionado), así como de la dosis de irradiación sobre el diámetro de partícula (10, 20, 30 y 50 kGy para el entrecruzamiento del látex y 10, 30, 50 70 y 100 kGy para la polimerización iniciada por radiación gamma). Además, se probó el grado de hinchamiento de los hidrogeles sintetizados y su reversibilidad frente a cambios de temperatura mediante estudios de dispersión de luz. Los nanohidrogeles presentaron respuesta a la temperatura y pH. Se encontró que el tamaño de partícula de los nanohidrogeles decrece al aumentar la temperatura y el valor de pH.

Introducción

Los polímeros que pueden reaccionar, ajustar o modular sus propiedades fisicoquímicas tales como, solubilidad en agua, forma, volumen, propiedades ópticas, etc. en respuesta a un estímulo externo se conocen como polímeros inteligentes. Estos estímulos pueden ser pH, temperatura, iones, disolventes, campo eléctrico y magnético, luz, presión, etc. [1-3]. Dentro de los polímeros inteligentes se encuentran los hidrogeles. Los hidrogeles han sido objeto de muchos estudios debido a sus propiedades, tales como, su estructura física tridimensional y biocompatibilidad. Estas propiedades ofrecen gran potencial para el uso de hidrogeles en sistemas de liberación controlada de fármacos, encapsulación celular, implantes biomédicos, inmovilización de enzimas, sensores, etc. [4-7]. Los hidrogeles pueden estar en forma de redes macroscópicas ó nanoscópicas (nanogeles). Los nanogeles tienen la característica de responder más rápido a los estímulos externos, es decir, son más sensibles que los geles macroscópicos debido a su mayor área interfacial [8, 9]. Entre las técnicas para la preparación de nanogeles se encuentran la polimerización en emulsión y microemulsión [10-12]. El PDMAEMA es un polielectrolito catiónico que presenta respuesta a la temperatura y pH [13]. Algunos hidrogeles de PDMAEMA han sido empleados en cromatografía para separación de biomacromoléculas [14], sistemas de liberación de fármacos [15-17] y agentes antimicrobianos [18].

Por otro lado, la radiación gamma ha sido una herramienta muy útil para la formación de hidrogeles debido al fácil control del proceso, la ausencia de iniciadores y/o agentes de entrecruzamiento, etc.

El propósito de este trabajo fue obtener nanogeles de DMAEMA termo-pH sensibles usando como agente de entrecruzamiento etilenglicoldimetacrilato (EGDMA) mediante polimerización en microemulsión iniciada con radiación gamma.

Sección Experimental

La reacción de polimerización se desarrollo en un reactor de vidrio enchaquetado de 250 mL provisto de dos bocas. En una de las bocas del reactor se instaló una válvula por donde se aplica vacío ó argón según se requiera para mantener la atmosfera inerte; en la otra boca se instaló una aguja por donde se inyectó el monómero a flujo constante. Para la preparación de la solución micelar se agregan, SDS, persulfato de potasio (KPS) y agua desionizada. Para la desgasificación de la solución micelar, se hace pasar agua fría por la chaqueta del reactor durante quince minutos para enfriar la solución hasta una temperatura de 2 °C. Enseguida, se hace vacío por una de las bocas del reactor por espacio de sesenta minutos. Después se satura el reactor con argón para crear una atmosfera inerte. Para iniciar la reacción de polimerización, se desgasifica una jeringa a prueba de fugas de 50 mL, utilizando vacío y argón, y se introduce la aguja de la jeringa al matraz que contiene el DMAEMA (previamente desgasificado). La jeringa se coloca de manera apropiada sobre una bomba dosificadora. Se inyecta el monómero por una de las bocas del reactor y se inicia la adición.

Para llevar a cabo la reacción de entrecruzamiento mediante radiación gamma se agregaron 5 g del látex de PDMAEMA y el agente entrecruzante EGDMA en una ampolleta de vidrio y posteriormente se desgasifica burbujeando argón durante 20 minutos. Transcurrido este tiempo la ampolleta es sellada. Las muestras se irradiaron a una intensidad de 8 kGy/h y un intervalo de dosis de 10 a 50 kGy. El mismo procedimiento es repetido para la irradiación de microemulsiones compuestas de H₂O/DMAEMA/SDS empleando como agente de entrecruzamiento EGDMA. Estas microemulsiones fueron irradiadas en un intervalo de dosis de 10 a 100 kGy. Los nanohidrogeles fueron caracterizados mediante dispersión cuasielástica de luz. Los diámetros de partícula se determinaron a diferente temperatura y pH.

Resultados y Discusión

El látex de PDMAEMA obtenido de la reacción de polimerización en microemulsión con conversión de 60 % en régimen semicontinuo y contenido de polímero de 18 %, fue irradiado con radiación gamma para la obtención de nanohidrogeles. La Figura 1 muestra el comportamiento de estos nanohidrogeles cuando la temperatura varía. Se puede observar que el diámetro de partícula (Dp) de los nanohidrogeles disminuye conforme aumenta la temperatura. Esto se debe a que al aumentar la temperatura decrece el hinchamiento del nanohidrogel lo que da como resultado un menor Dp.

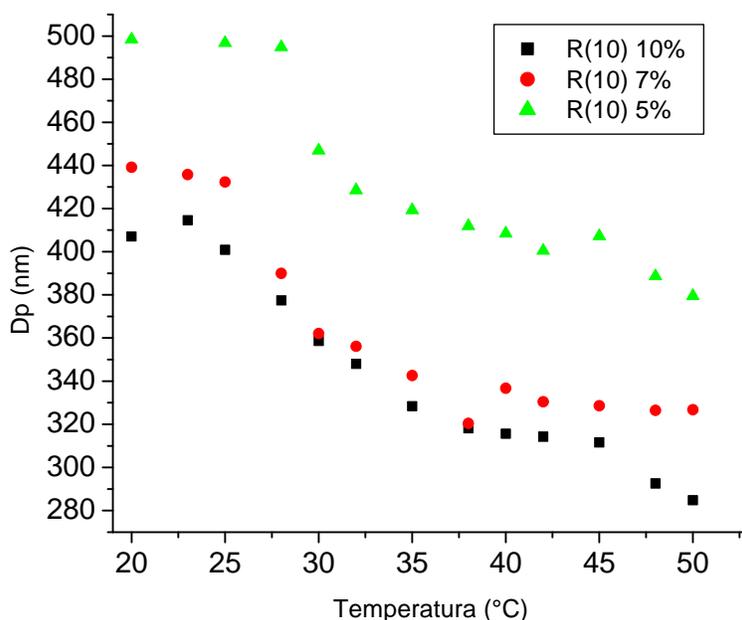


Figura 1. Dependencia del diámetro de partícula (Dp) con respecto a la temperatura de látex de DMAEMA irradiado con radiación gamma a 10 kGy a diferentes concentraciones de EGDMA.

La Figura 2 muestra el comportamiento de reversibilidad (característico de los polímeros inteligentes) de los nanohidrogeles de PDMAEMA obtenidos mediante polimerización en microemulsión iniciada con radiación gamma a diferentes dosis de irradiación.

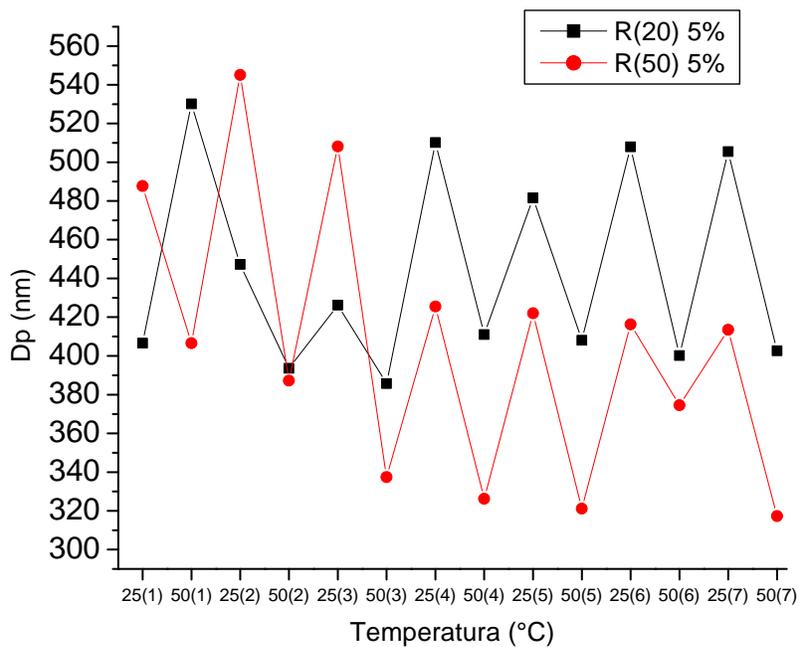


Figura 2. Comportamiento de reversibilidad de nanohidrogeles de DMAEMA obtenidos mediante radiación gamma a dosis de 20 y 50 kGy.

La Figura 3 muestra la dependencia del Dp con respecto al pH para estos nanohidrogeles. Se puede observar que los valores de Dp disminuyen al aumentar el pH. Esto se debe a que como el PDMAEMA es una polibase, a valores de pH ácido las cadenas del polímero están ionizadas lo que provoca un mayor hinchamiento. Conforme se aumenta el pH el grado de ionización disminuye y por lo tanto el hinchamiento disminuye.

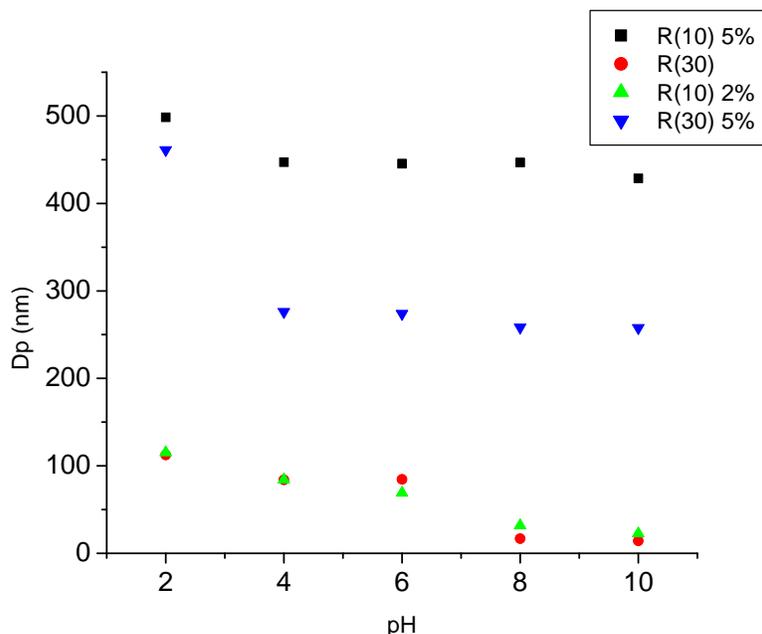


Figura 3. Dependencia del diámetro de partícula (Dp) con respecto al pH para el látex de DMAEMA irradiado con radiación gamma.

Se llevaron también a cabo la síntesis de nanohidrogeles de PDMAEMA a partir de la irradiación de las microemulsiones compuestas de de H₂O/DMAEMA/SDS con radiación gamma en un rango de 10 a 100 kGy.

La Figura 4 muestra el comportamiento del Dp de los nanohidrogeles de PDMAEMA con respecto a la temperatura a diferentes dosis de irradiación. Se observa el mismo comportamiento descrito para los nanohidrogeles obtenidos a partir de látex de PDMAEMA. Estos resultados sugieren la formación de nanohidrogeles observándose una transición alrededor de los 30 °C y además nuevamente un comportamiento de reversibilidad (Fig. 5).

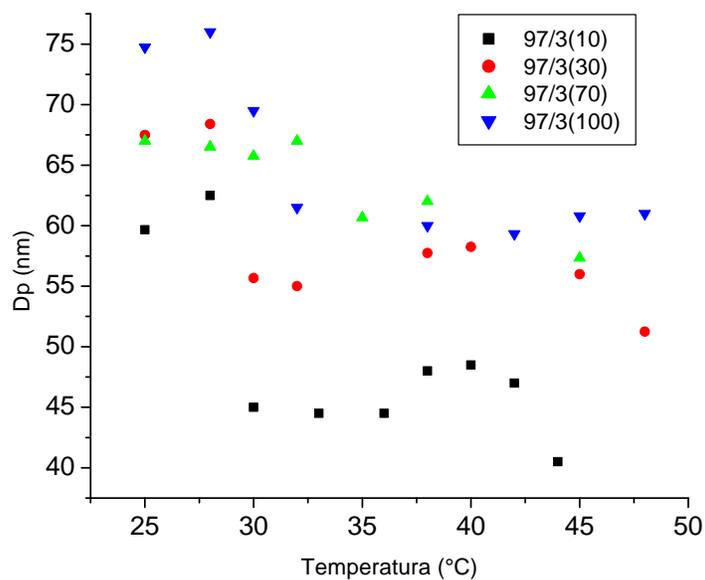


Figura 4. Variación del diámetro de partícula (Dp) con respecto a la temperatura para microemulsiones compuestas de H₂O/DMAEMA/SDS irradiadas con radiación gamma a dosis de 10, 30, 70 y 100 kGy.

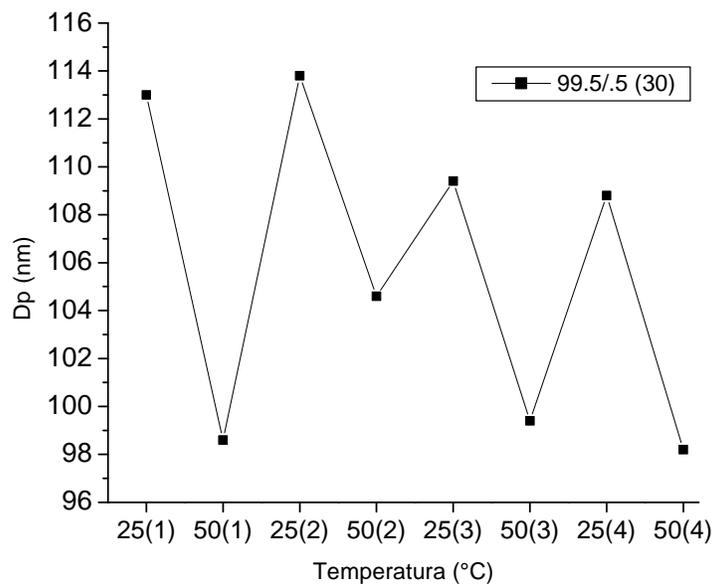


Figura 5. Comportamiento de reversibilidad del nanohidrogel obtenido mediante la irradiación directa de una microemulsión compuesta de H₂O/DMAEMA/SDS.

La Figura 6 muestra el comportamiento del Dp con respecto al pH del medio. Se observa el mismo comportamiento para los nanohidrogeles obtenidos a partir del látex de PDMAEMA. El hinchamiento disminuye conforme aumenta el valor de pH.

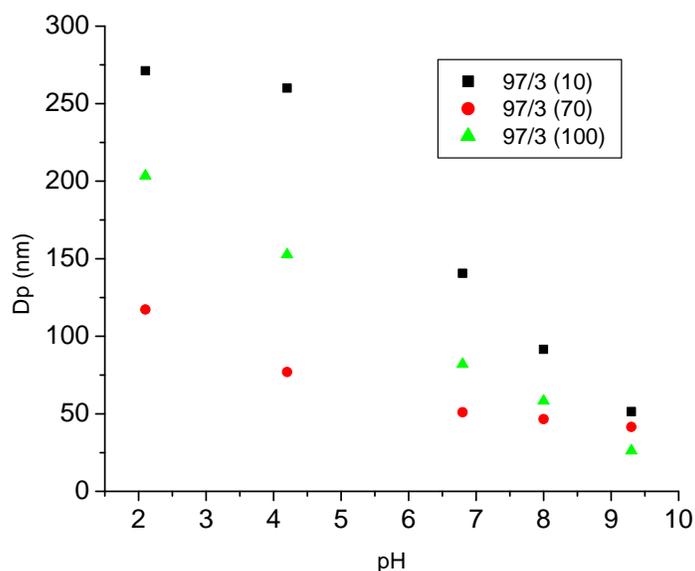


Figura 6. Variación del diámetro de partícula (Dp) con respecto al pH para microemulsiones compuestas de H₂O/DMAEMA/SDS irradiadas con radiación gamma a dosis de 10, 70 y 100 kGy.

Conclusiones

Se prepararon nanohidrogeles de DMAEMA mediante polimerización en microemulsión iniciada con radiación gamma. Estos nanohidrogeles fueron preparados a partir de la irradiación de látex de PDMAEMA y de la microemulsión compuesta de H₂O/DMAEMA/SDS. Los nanohidrogeles preparados a partir de látex de PDMAEMA ó de la microemulsión de H₂O/DMAEMA/SDS presentaron respuestas a la temperatura y al pH. Además estos nanohidrogeles presentaron reversibilidad a la temperatura. La radiación gamma resulta una técnica muy eficaz para la obtención de nanohidrogeles a partir de microemulsiones.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACYT por el soporte financiero CB 61345 (2006) para llevar a cabo esta investigación y por la beca posdoctoral para H. I. Meléndez-Ortiz y beca para L. Zerrweck Además agradecen a B. Leal y F. Garcia del ICN-UNAM y J. Sánchez y Gladis Cortez de CIQA por su ayuda técnica.

Referencias

1. Gelbrich, T; Feyen, M; Schmidt, A *Macromolecules*. 2006, 39, 3469.
2. Mueller-Schulte, D; Schmitz-Rode, T *J. Magn. Magn. Mater.* 2006, 302, 267.
3. Gil E.S; Hudson S.M. *Prog. Polym Sci.* 2004, 29, 1173.

4. Bajpai, A. K; Shukla, S. K; Bhanu, S; Kankane, S. *Prog. Polym. Sci.* 2008, 33, 1088.
5. Bhattarai, N; Ramay, H. R; Gunn, J; Matsen, F. A; Zhang, M. *J Control Release* 2005, 103, 609.
6. Alarcon, C. D. L; Penndam, S; Alexander, C. *Chem. Soc. Rev.* 2005, 34, 276.
7. Mucalo, M. R; Kato, K; Yokogawa, Y. *Colloid Surf. B.* 2009, 71, 52.
8. Bouillot, P; Vicent, B. *Colloid Polym. Sci.* 2000, 278, 74.
9. Jung, T; Kamm, W; Breitenbach, A; Kaiserling, E; Xiao, J.X; Kissel, T. *Eur J Pharm Biopha* 2000; 50:147-160.
10. Deen G.R; Gan H.L. *J Dispersion Sci. Technol.* 2008, 29, 431.
11. Becerra-Bracamontes F; Sánchez-Díaz J.C; González-Álvarez A; Ortega-Gudiño P; Michel-Valdivia E; Martínez-Ruvalcaba A; *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 106, 3939.
12. Sahiner N., *Eur Polym J*, 2007, 43, 1709.
13. Meléndez-Ortiz H.I; Bucio, E. *Designed Monomers and Polymers*, 2009, 12, 99.
14. Kanazawa H; Nishikawa, M; Mizutani, A; Sakamoto, C; Morita-Murase; Nagata Y; Kikuchi, A; Okano, T. *J. Chromatography A*, 2008, 157, 1191.
15. Zhang, Y; Xu, L; Yi, M; Zhai, M; Wang, J; Ha, H. *Eur Polym J*, 1997, 42, 95.
16. Yuk, S; Cho, S.H; Lee, S.H; *Macromolecules*, 1997, 30, 6856.
17. Firestone, B.A; Siegel, R.A; *Polym Comm*, 1988, 29, 204.
18. Lu, G; Wu, D; Fu, R. *React. Funct. Polym.* 2007, 67, 355.

SINTESIS DE NANOGELES SENSIBLES A LA TEMPERATURA Y AL PH VIA POLIMERIZACION POR EMULSION SIN DETERGENTE

A. Serrano Medina¹ J.M.Cornejo Bravo¹, A. Licea Claverie²

¹ Universidad Autónoma de Baja California, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería Tijuana B.C.-Calzada Tecnológico 14418 Mesa de Otay, Tijuana B.C. 22000-jmcornejo@uabc.mx-serranoaracely@hotmail.com. ² Instituto Tecnológico de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación. Tijuana B.C.-Blvd. Industrial S/N Mesa de Otay, Tijuana B.C. aliceac19@hotmail.com

En este proyecto se estudiaron la síntesis y propiedades de las nanogeles núcleo-coraza sensibles a la temperatura y pH, núcleo entrecruzado se constituye por un copolímero de N-isopropilacrilamida (NIPAAm) y ácido metacrililoiloxi-o (MAOB), mientras que la coraza se constituye por las cadenas de el poli(etilenglicol metiléter metacrilato (PEGMA) que del núcleo. Se sintetizaron los nanogeles vía polimerización por emulsión sin detergente, utilizando al PEGM estabilizante, se estudió la influencia de las concentraciones del PEGMA, de dos diferentes entrecruzantes y del MAOB tamaño de los nanogeles, la capacidad de hinchamiento y colapso con respecto a la temperatura y al pH; y la estabilidad de los nanogeles. El tamaño de partícula y el número de distribuciones se determinaron por Dispersión de Luz Dinámica y microscopías AFM y TEM. Se obtuvieron nanopartículas monodispersas con diámetro hidrodinámico entre 100-400 nm a 37°C y 40-200 nm a 50°C, todas con una sola distribución de tamaños. Con la finalidad de estudiar la estabilidad de la emulsión, se realizaron estudios de potencial Z en diferentes valores de pH y titulaciones ácido base para cuantificar los grupos aniónicos en el núcleo de los nanogeles. Los nanogeles con las mejores características en tamaño (<200 nm), y en pH y la temperatura serán producidos a gran escala y serán evaluados para su capacidad de cargar fármacos; posteriormente serán evaluados en su cinética de liberación en diferentes condiciones de pH, temperatura y fuerza iónica.

Introducción

La distribución sistémica de los fármacos provoca las reacciones adversas y la toxicidad asociada a los mismos. Para resolver esta situación se busca la vectorización de los fármacos, esto es, liberar los fármacos directamente al sitio de acción, en la cantidad adecuada y en el momento preciso que se requiera. Para esto es necesario desarrollar sistemas de liberación los cuales deben cumplir con ciertas características, como lo son la baja toxicidad, propiedades óptimas para el transporte y liberación del fármaco y una larga vida media en el organismo. Todas estas características son favorecidas por la aplicación de la nanotecnología en este campo, la cual permite que por medio de la fabricación de dispositivos a escala nanométrica, se libere el fármaco sólo hacia células que necesiten del tratamiento farmacológico.¹ Una característica indispensable en las nanopartículas con aplicación farmacéutica es que sean biocompatibles, esto se puede lograr si las nanopartículas contienen cadenas de polietilenglicol (PEG) en su superficie, el cual les proporciona propiedades de camuflaje en el torrente sanguíneo, asegurando la persistencia en circulación sanguínea. Una vez que el nanogel penetra en el tejido blanco es necesario un mecanismo que permita la liberación del fármaco. Una estrategia es el desarrollo del estímulo-respuesta de nanopartículas “PEGiladas” mediante la incorporación de segmentos de polímeros inteligentes que puedan inducir cambios importantes en las características de las partículas en respuesta a estímulos externos como metabolitos, fuerzas iónicas, temperatura, pH, etc. En particular, se han diseñado nanopartículas “pegiladas” que

responden al pH, para aplicaciones biomédicas, tomando en cuenta que los tumores, la piel, y los endosomas/lisosomas presentan un pH más ácido comparado con el tejido normal (pH 7.4). Un estímulo que es de gran interés es la temperatura, considerando que los tumores, debido a su acelerado metabolismo, presentan mayor temperatura que el tejido sano y que además, es factible incrementar la temperatura en una área específica del cuerpo mediante una fuente de calor externa. Uno de los materiales termosensibles más estudiados es la (N-isopropilacrilamida) (NIPAAm) ya que los polímeros lineales de este material sufren una transición de fase de ovillo expandido a glóbulo contraído (soluble a precipitado) mientras que los hidrogeles sufren una transición de hinchado a colapsado a una temperatura crítica (LCST) de aproximadamente 32°C.^{2,3} Dada la proximidad de la LCST a la temperatura corporal (37°C), la poli(NIPAAm) (PNIPAAm) es un candidato potencial como acarreador biomédico, tanto como polímero lineal, hidrogel o copolímero. PNIPAAm se ha estudiado para el suministro de fármacos con el blanco en tumores, en recubrimientos termosensibles, en micelas para la liberación controlada de fármacos, y como superficie de fijación-desprendimiento de células vivas. PNIPAAm se ha utilizado también en soluciones oftálmicas, ya que no se ha encontrado citotoxicidad *in vitro*.⁴

La obtención de nanogeles mediante polimerización en emulsión o microemulsión ha sido ampliamente documentada. La gran desventaja de este método es el uso de altas concentraciones de tensoactivo el cual resulta altamente difícil de eliminar. Por lo tanto es indispensable desarrollar metodologías de obtención de nanogeles que no requiera del uso de tenso activos. La acumulación de nanopartículas cargadas con fármacos antineoplásicos (ej. micelas polimérica) de manera pasiva en tumores ha sido demostrado en varios estudios. La liberación del fármaco en el núcleo se puede lograr utilizando materiales sensibles a la temperatura y/o el pH. Por otra parte el cargado de fármacos insolubles en agua en esas estructuras nanométricas se ve limitada por la pobre afinidad con los núcleos de las partículas estudiados. Por otra parte, la presencia de grupos aniónicos en el núcleo de la partícula incrementa considerablemente la interacción con fármacos catiónicos (ej. Doxorubicina). Se requiere, además, que el método de preparación sencillo que permita producir nanogeles a gran escala y realizar estudios en células cancerígenas de la liberación de estos fármacos.

Sección Experimental

Para la síntesis de los angels, se utilizó el método de polimerización por emulsión sin detergente, utilizando al PEGMA como estabilizante, Etilenglicoldimetacrilato (EGDMA), y 3,9-Divinyl-2,4,8,10-tetra-oxaspiro [5.5] undecano (DVA) como entrecruzantes, Persulfato de Amonio (APS) como iniciador acuoso, y comonomeros de NIPAAm-co-MAOB. Es necesario usar un monómero ácido hidrofóbico para que se incorpore a la fase discontinua de la emulsión y se integre al nanogel. Por tal motivo se ha seleccionado al ácido metacriloiloxi-*o*-benzoico (MAOB), en distintas proporciones.

En un matraz bola se adicionaron 50 ml de agua destilada y filtrada, se mezclaron diferentes proporciones de NIPAAm con proporciones variables de PEGMA, MAOB y de los entrecruzantes (EGDMA y DVA), para formar una solución acuosa al 1% w/w. La mezcla se burbujeó en atmósfera de Argon por 30 minutos para remover al oxígeno presente. La solución se calentó hasta alcanzar 85°C en baño de aceite para adicionar al iniciador de la polimerización, la reacción se continuó por 45 minutos. La dispersión resultante se purificó mediante diálisis contra agua destilada usando membrana para diálisis con corte molecular de 14,000. Posteriormente se recuperaron por liofilización y se

determinó el rendimiento gravimetricamente. Para la caracterización de las nanogeles, se determinó el diámetro hidrodinámico (Dh) y el número de distribuciones de los nanogeles con el efecto de la temperatura (20 a 50°C), utilizando el Zetasizer NS Nano (Malvern Instruments). Se caracterizó la morfología y el tamaño de partícula mediante microscopía de fuerza atómica (AFM); la localización de la coraza de PEGMA y los grupos ionizables de MAOB en el núcleo de la partícula, se determinaron por microscopía electrónica de transmitancia (TEM). Para estudiar el efecto del pH en los nanogeles se dispersaron los nanogeles en soluciones amortiguadoras en diferentes pH (4 a 10), fijando la fuerza iónica y determinado el Dh y el número de distribuciones en estos medios y a diferentes temperaturas (20 a 50°C), usando el Zetasizer NS Nano.

Resultados y Discusión

En este proyecto se obtuvieron nanogeles mediante la polimerización por emulsión sin detergente del metacrilato de polietilenglicol (PEGMA). Este macrómero funciona como emulsificante, el núcleo está formado PNIPAAm y por un monómero ácido (MAOB). El esquema de reacción se presenta en la Figura 1. El primer paso fue determinar la proporción óptima de PEGMA para la producción de las nanopartículas. Se demostró que el tamaño de las nanopartículas disminuye a medida que incrementa el porcentaje de PEGMA hasta llegar a 30% w/w (Ver tabla 1). Por arriba de este porcentaje se observan partículas con diferentes distribuciones de tamaño. Por tanto el resto de los estudios se realizaron con este porcentaje de PEGMA. Se determinó el efecto de tres niveles de entrecruzante 5, 10 y 15 % molar (con respecto a la NIPAAm). Se observó que las nanopartículas con 1% de entrecruzante son inestables a la liofilización. A un 10 % de entrecruzante se observó la formación de un macrogel. En cuanto a la incorporación de MAOB se estudio 5, 10 y 15 % molar. Todas las nanopartículas preparadas presentan sensibilidad a la temperatura con una transición en agua de alrededor de 35°C. Las nanopartículas que incluyen MAOB fueron evaluadas en el efecto del pH en su tamaño. Se observa que el tamaño de las partículas así como su temperatura de transición aumentan a medida que aumenta el pH, esto debido a que MAOB por arriba del pH 6 se ioniza y produce una repulsión electrostática lo que produce un mayor hinchamiento en las nanopartículas (Figura 2). Para las nanopartículas con un contenido de MAOB del 15% se rompen a pH de 7 en adelante, debido a la excesiva presión de Donnan generada por la ionización de los grupos carboxilo. Estudios de potencial Z de las nanopartículas muestran valores de potencial Z negativos los cuales son aun más negativas a medida que incrementa el pH, lo que demuestra la incorporación de MAOB en las nanopartículas.

Tabla 1 – Diámetro hidrodinámico de los nanogeles a 25°C

NIPAAm:PEGMAM (% W/W)	Entrecruzante (% mol)	MAOB (%mol)	Dh (nm) 25°C
70:30	EGDMA	5	527±70
		10	383±60
		15	374±50
	DVA	5	43±7
		10	97±10
		15	239±20

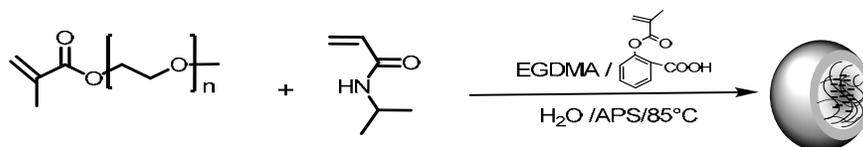
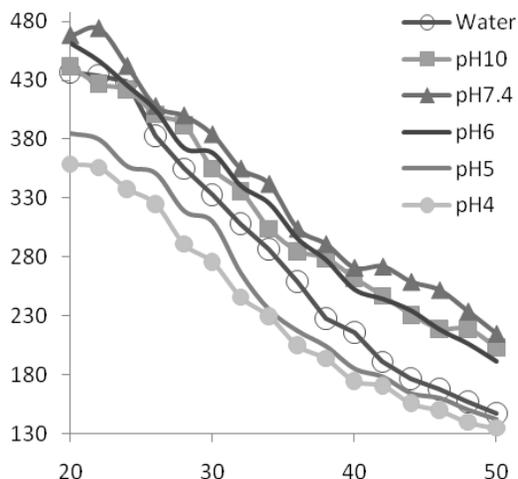


Figura 1. Esquema general para la obtención de geles núcleo-coraza en una reacción de un solo paso, sin detergente.



Conclusiones

Se obtuvieron nanopartículas monodispersas mediante polimerización por emulsión sin detergente de NIPAAm y PEGMA las cuales fueron sensibles a la temperatura y el pH. La LCST de las nanopartículas fue ajustado por arriba de la temperatura corporal mediante la incorporación de un ácido anfífilico como el MAOB. Los nanogeles obtenidos serán evaluados en su capacidad de carga y liberación de fármacos modelo (neutros, básicos y ácidos).

Agradecimientos

Se agradece al Centro de Graduados del ITT por la realización de este proyecto y al CONACYT por la beca otorgada 172622

Referencias

1. A. Kavanov; S. Vinogradov *Chem. Int.* 2009,48, 5419-5429.
2. Z. Rzaev; S. Dincer; E. Piskin; *Prog. Poly. Sci.*, 2007, 32, 534-597.
3. E. Gil; S. Hudson *Prog. Polym. Sci.*, 2004, 29, 1173-1222
4. H. Vihola; A. Laukkanen; L. Valtola *Biomaterials* 2005, 26, 3055-3064

SINTESIS E HIBRIDACION DEL ÁCIDO L-LÁCTICO CON SÍLICAS MESOPOROSAS PARA APLICACIONES BIOCOMPATIBLES

Gudiño Rivera J.¹, Ramírez Oliver A.G.², Medellín Rodríguez F.J.³

Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP) - Facultad de Ciencias Químicas - Centro de Investigación y Estudios de Posgrado (CIEP) – javier_gudinor@yahoo.com.mx¹ – ad_oliver@hotmail.com² – francmr@uaslp.mx³ – Av. Dr. Manuel Nava Martínez No. 6 - Zona Universitaria – San Luis Potosí – S.L.P.

El ácido poli-L-láctico es biológicamente compatible por lo que se utiliza en algunas aplicaciones biomédicas. En este trabajo se obtuvieron polímeros compuestos de ácido poli-L-láctico y sílicas hexagonales mesoporosas modificadas químicamente. La síntesis de las sílicas, conocidas como SBA-15, fue llevada a cabo por el método de sol-gel. Los productos fueron caracterizados utilizando Dispersión de Rayos X en Ángulos Bajos (SAXS), Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR), y Fisisorción, obteniendo un área superficial de 632 m²/g, un volumen de poro de 0.8 cm³/g y un diámetro de poro de 4.9 nm. Después se procedió a la incorporación de organoalcoxisilanos en las sílicas para producir una hibridación química con el polímero y mejorar la dispersión del agente inorgánico en la matriz polimérica, observándose una reducción en el tamaño de poro y cambios en la estructura de las sílicas. La polimerización del ácido L-láctico se llevó a cabo por medio de policondensación directa por fusión, utilizándose diferentes condiciones de reacción. Los pesos moleculares obtenidos por viscosimetría fueron superiores a los 4,800 g/mol. La síntesis de los materiales híbridos se llevó a cabo por medio de polimerización in situ. Se analizaron los efectos los tratamientos térmicos y de la incorporación de los grupos funcionales en la estructura de las sílicas, así como las condiciones adecuadas de la reacción de polimerización.

Introducción

El ácido poli-L-láctico (PLLA) es un polímero biodegradable sintético que tiene propiedades mecánicas comparables a los termoplásticos comerciales con la ventaja de que es completamente degradable en ambientes naturales como en el cuerpo humano. Debido a que es muy baja la toxicidad de sus productos de degradación (el ácido láctico y sus oligómeros) el PLLA se utiliza actualmente en muchas aplicaciones ecológicas y farmacológicas, y es de los pocos polímeros biodegradables aprobados por la FDA (Food and Drug Administration) para su uso en aplicaciones biomédicas para seres humanos (1).

Los materiales nanocompuestos constituídos con ácido poli-L-láctico con fases inorgánicas bioinertes ó bioactivas pueden mostrar propiedades mecánicas más favorables debido a que se combinan las propiedades elásticas y de resistencia química de los polímeros con la dureza y estabilidad de los materiales inorgánicos, entre otras propiedades de ambos materiales, que conducen a la obtención de nuevos materiales que pueden aplicarse en áreas en las cuales anteriormente se encontraban limitados.

En este trabajo en particular utilizamos sílicas mesoporosas hexagonales, específicamente una conocida como SBA-15 que se sintetiza utilizando surfactantes neutros no iónicos (copolímeros de bloque) como plantillas. Este material muestra grandes tamaños de poros con una estructura hexagonal bidimensional (*p6mm*) y además contiene microporos complementarios. Estos microporos se encuentran arreglados de manera desordenada e interconectados junto con los mesoporos y esto mejora la estabilidad térmica del material (2). En el área biomédica, las sílicas mesoporosas también han mostrado una elevada

respuesta bioactiva en la formación de apatita lo cual las constituye en potenciales materiales para aplicaciones en ingeniería de tejidos para la regeneración de tejido óseo (3).

Sin embargo, uno de los factores críticos que determina las propiedades mecánicas de los compuestos es la interacción entre las sílicas mesoporosas y la matriz del ácido poli-L-láctico. Debido a la falta de adhesión entre las dos fases, esto resultaría en una falla en la interfase lo cual deterioraría sus propiedades mecánicas. Para mejorar esta interacción es necesario incrementar la compatibilidad entre el relleno y el polímero, en este caso realizamos la síntesis e incorporación de organoalcoxisilanos como agentes de acoplamiento en las sílicas mesoporosas para posteriormente incorporarlos en la matriz polimérica vía polimerización in situ en una etapa de oligomerización.

Sección Experimental

Síntesis de la sílica mesoporosa SBA-15

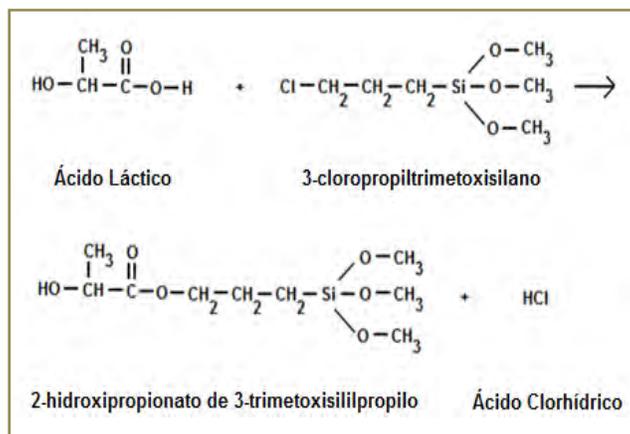
Se llevó a cabo utilizando Tetraetilortosilicato (TEOS al 99%, Aldrich) como fuente de sílica, y un copolímero de tribloque, Pluronic 123, (P123, Aldrich) como direccionador de estructura ó plantilla. Se disuelven el P123 en agua desionizada y posteriormente se añade una solución de ácido clorhídrico 2M con agitación a 35-40 °C por 30 minutos. Posteriormente se agrega el TEOS, y la solución se agita por 24 horas a 35-40 °C. La mezcla se calienta a diferentes temperaturas de maduración (80-120 °C) sin agitación por diferentes períodos de tiempo (12-48 horas). El producto sólido se recupera, se filtra y se lava con agua desionizada para después someter el material a un tratamiento hidrotérmico postsíntesis que consiste en agitar el material recuperado en agua desionizada a la temperatura de maduración correspondiente. Finalmente, la muestra filtrada, lavada y secada se calcina en aire a 250 °C por 3 horas, posteriormente a 550°C durante 4 horas.

El área superficial de las muestras calcinadas fue obtenida por el método de BET en un equipo Micromeritics ASAP201. Los espectros de FT-IR fueron obtenidos en un equipo Bruker Vector 22. Los efectos de los tratamientos térmicos en la estructura de las sílicas se analizaron mediante dispersión de rayos X en ángulos bajos (SAXS) en un equipo Nanostar de Bruker AXS.

Síntesis del organoalcoxisilano

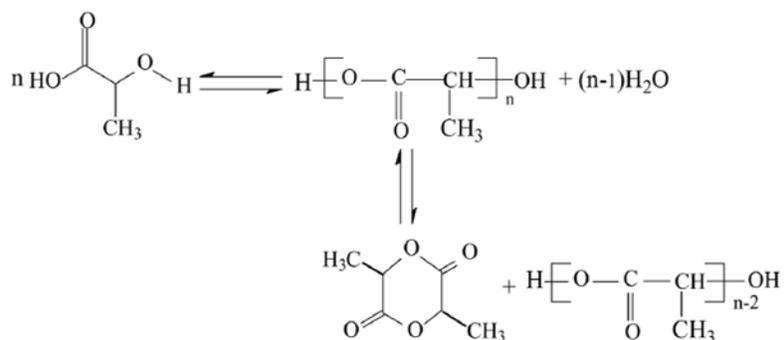
Se mezclan 3 moles de una solución de ácido L-láctico al 85% (Aldrich) con 6 moles de 3-cloropropiltrimetoxisilano con 97% de pureza (Aldrich), y se agita la solución a temperatura ambiente durante una hora y por 18 horas a 95°C. Los productos de la reacción fueron separados utilizando un rotavapor marca Buchi, y analizados utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier. Posteriormente se llevó a cabo la incorporación de los grupos funcionales por el método de injerto mezclando 0.5 gramos de sílica mesoporosa obtenida a diferentes temperaturas de maduración (80, 90 y 100 °C) con 0.5 ml de 2-hidroxiopropionato de 3-trimetoxisililpropilo utilizando tolueno como solvente bajo agitación a una temperatura de 115 °C durante 24 horas. El producto fue recuperado por filtración y lavado con tolueno y finalmente se seca a 110 °C por 1 hora y media.

La síntesis se llevó a cabo de acuerdo con la siguiente reacción:



Polimerización del Ácido L-láctico

La reacción de polimerización para obtener el ácido poli-L-láctico fue por policondensación directa por fusión en dos etapas, bajo la siguiente reacción (4):



La primera etapa es una oligomerización que consiste en una reducción gradual de la presión del sistema hasta 30 mmHg durante 8 horas a 150 °C utilizando una solución al 85% de ácido L-láctico (Aldrich) obteniendo un oligómero con un peso molecular viscoso de 749 g/mol. La segunda etapa es la polimerización agregando un catalizador binario consistente en Cloruro de estaño dihidratado (SnCl₂·2H₂O) (Aldrich), y ácido paratoluensulfónico (PTSA) (Aldrich).

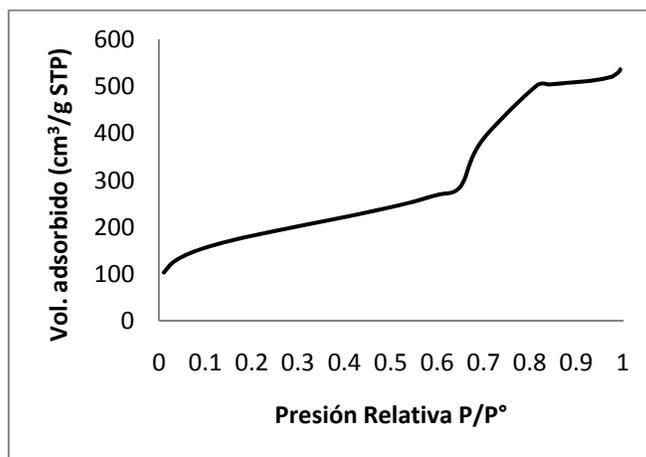
Ambas etapas se llevaron a cabo en un reactor marca Parr de un litro, modelo 4523, con agitación mecánica y controlador de temperatura marca Parr, modelo 4843. Dentro de las variables a considerar está el tiempo (5-10 horas) y la temperatura de reacción (160-200 °C), la concentración del catalizador (0.4-1% en peso del oligómero obtenido en la primera etapa, y la presión de vacío (5-20 mmHg) para obtener el peso molecular más alto. La polimerización in situ se llevó a cabo utilizando el mismo sistema de reacción incorporando

la sílica con y sin grupos funcionales a la solución de ácido L-láctico aplicando un ciclo de ultrasonido de 30 minutos antes de comenzar la etapa de oligomerización y aplicando otro ciclo de ultrasonido después de 2 y 4 horas de reacción. Los pesos moleculares de los polímeros fueron analizados por medio de viscosimetría utilizando un viscosímetro tipo Ubbelohde, y productos fueron analizados utilizando espectrofotometría de infrarrojo.

Resultados y Discusión

Las propiedades texturales de las sílicas obtenidas tienen un valor de área superficial de $632.32 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poro de $0.806 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un diámetro de poro promedio de 49.25 \AA . En la figura 1 se observa la isoterma de adsorción obtenida de una sílica sintetizada a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, la cual presenta la forma tipo IV característica de los materiales mesoporosos.

Fig. 1 Isotherma de adsorción de una sílica mesoporosa obtenida a una temperatura de maduración de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas.



Para confirmar la formación de la estructura hexagonal se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X, en donde podemos observar en la figura 2 los picos característicos de los planos (100), (110) y (200). Con la finalidad de observar el efecto de la temperatura en la etapa de maduración en las propiedades estructurales de la sílica llevamos a cabo la síntesis a diferentes temperaturas ($80, 90, 100, 110$ y 120°C) y manteniendo todas los demás parámetros iguales.

Se puede observar que al incrementar la temperatura de 80 hasta $100 \text{ }^\circ\text{C}$ se obtiene un desplazamiento del pico principal (plano 100) hacia la izquierda, el cual está relacionado con el espaciamiento interplanar de la estructura de la sílica. Sin embargo, si seguimos incrementando la temperatura a valores superiores hasta $120 \text{ }^\circ\text{C}$ podemos observar que el desplazamiento ocurre hacia la derecha acompañado con una disminución en la intensidad del pico principal. También se observa en el patrón de difracción que se va perdiendo la definición de algunos de los picos secundarios modificando la estructura de la sílica. Lo anterior lo pudimos comprobar con los patrones de dispersión generados por cada muestra que se presentan en la figura 3.

Fig.2 Patrones de Difracción de Rayos X de Sílicas Mesoporosas sintetizadas a diferentes temperaturas de maduración

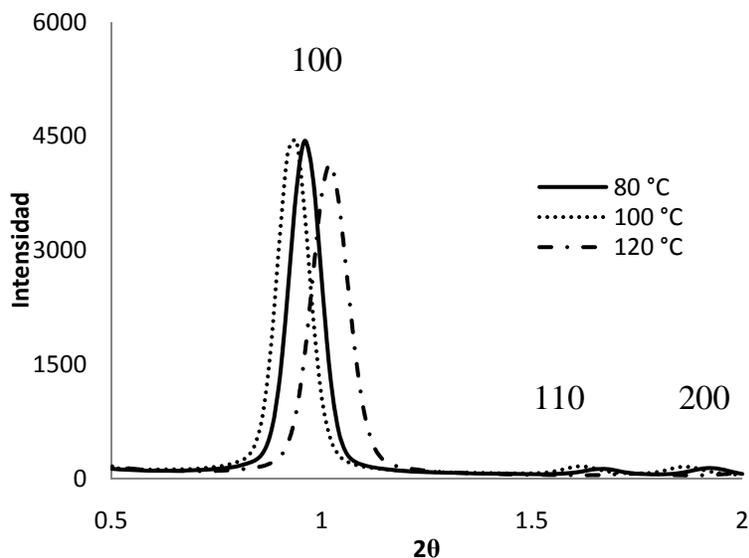
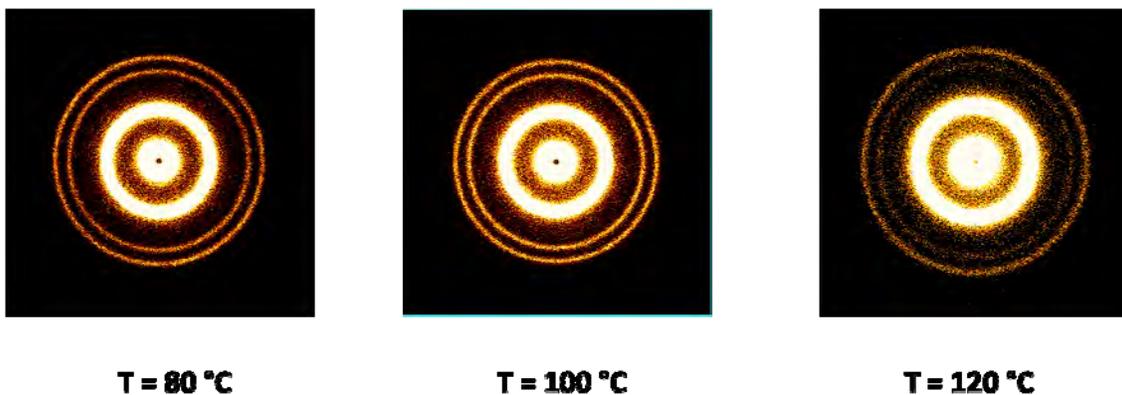


Fig. 3 Patrones de Dispersión de Rayos X de las Sílicas Mesoporosas sintetizadas a diferentes temperaturas de maduración

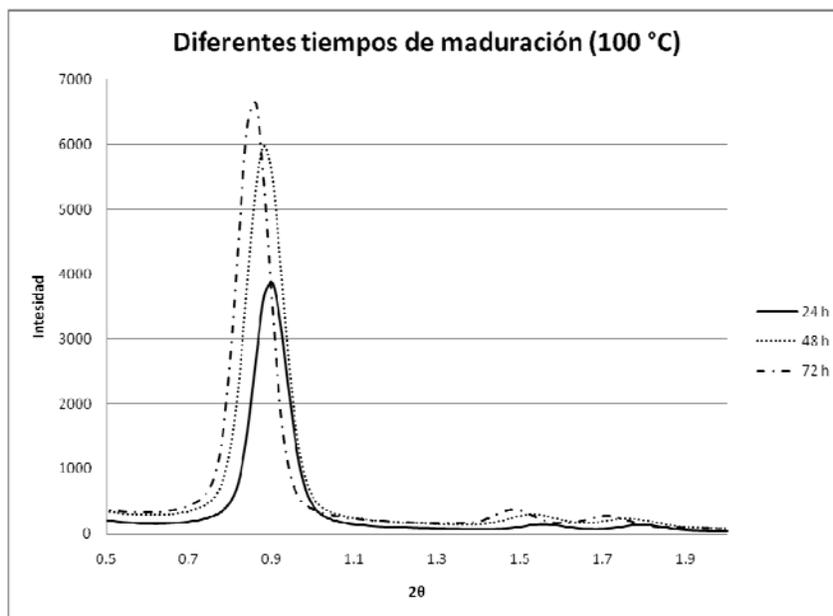


En la anterior, se observamos que los anillos del patrón de dispersión obtenido de una muestra sintetizada a una temperatura de maduración de 100 °C es más intensa que a 80 °C, sin embargo, si aumentamos la temperatura a 120 °C se pierde la definición de los anillos secundarios por lo que podemos concluir que la temperatura de maduración afecta la estructura de las sílicas. Para poder observar el efecto del tiempo de la etapa de maduración en la estructura de la sílica, llevamos a cabo la síntesis durante 24, 48 y 72 horas con diferentes temperaturas (80, 90 y 100 °C).

En la figura 4, se observa el patrón de difracción de sílicas sintetizadas a una temperatura de 100 °C a diferentes tiempos de la etapa de maduración. Al incrementar el tiempo

observamos que los picos de difracción se desplazan ligeramente hacia la izquierda, además se incrementa la intensidad del pico principal en el plano 100.

Fig. 4 Patrones de difracción de Rayos X de Sílicas Mesoporosas sintetizadas a 100 °C con diferentes tiempos (24, 48 y 72 horas)



Conclusiones

Podemos concluir que a tiempos de maduración más elevados se obtiene una estructura de la sílica mesoporosa más definida. Esto se debe a que al incrementar la temperatura de maduración se incrementa el espacio interplanar en la estructura de las sílicas. Sin embargo hay un límite de temperatura en la etapa de maduración en la cual se mantiene la estructura hexagonal. También se obtiene una estructura más definida a mayores tiempos de maduración y con la aplicación de un tratamiento hidrotérmico.

Referencias

1. Tsuji H., *Biopolymers: Polyesters III Applications and Comercial Products*, Wiley-Vch, 2002, Vol. 4, 129-274
2. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, *120*, 6024
3. M. Vallet-Regí, L. Ruiz-González, I. Izquierdo-Barba, J.M. González-Calbet, *J. Mater. Chem.*, 2006, *16*, 26
4. S.I. Moon, C.W. Lee, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura, *Polymer*, 2001, *42*, 5059

POLI(ESTER-URETANO-AMIDA)S DERIVADOS DE POLI(ϵ -CAPROLACTONA) Y EXTENDEDORES DE CADENA ALIFÁTICOS DIAMIDA-DIOL. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

J.E. Báez¹, D. Ramírez¹, J.L. Valentín¹, and A. Marcos-Fernández¹

¹Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP), Departamento de Química y Tecnología de Elastómeros. C/Juan de la Cierva No.3, 28006 Madrid, Spain. amarcos@ictp.csic.es

Resumen – Nuestro principal interés en este trabajo es sintetizar poli(éster-uretano-amida)s (PEUA)s con propiedades biodegradables derivadas de α,ω -dihidroxi poly(ϵ -caprolactona) (HOPCLOH), 1,6-hexametilendiisocianato (HDI) y tres diferentes extendedores alifáticos diamina-diol que fueron sintetizados a partir de diaminas alifáticas y ϵ -caprolactona (CL), los cuales son: EDA-2CL = [HO(CH₂)₅CONHCH₂]₂, BDA-2CL = [HO(CH₂)₅CONHCH₂CH₂]₂ y HDA-2CL = [HO(CH₂)₅CONHCH₂CH₂CH₂]₂. En la síntesis de las PEUAs se utilizaron tres diferentes variables: (1) M_n (HO-PCL-OH) = 590, 1243 y 2014, (2) tres extendedores de cadena: EDA-2CL, BDA-2CL y HDA-2CL, y (3) diferentes razones molares de HOPCLOH:HDI:Extendedor diamida-diol [1:1.5:0.5, 1:2.5:1.5 y 1:3.5:2.5]. Se obtuvieron 27 nuevos poliuretanos, en su mayoría en forma de películas. Los PEUAs fueron caracterizados por RMN-¹H y ¹³C, GPC, FT-IR, DSC, TGA, SAXS, SEM y Propiedades mecánicas.

Introducción

Los poliuretanos representan una parte de los polímeros sintéticos con un importante antecedente histórico y de aplicación. Típicamente en la reacción de síntesis de poliuretanos se utilizan diisocianatos (O=C=N-R-N=C=O) y dioles (HO-R'-OH), dependiendo de la naturaleza de estas moléculas precursoras dependerán las propiedades de la macromolécula formada.

Debido a la versatilidad de la reacción en la síntesis de poliuretanos, puede ser posible incursionar en la preparación de poliuretanos que contengan segmentos con propiedad biodegradable como el oligómero α,ω -dihidroxi poli(ϵ -caprolactona) (HOPCLOH) que puede ser usado como macrodiol [1,2]. Nuestro interés en este trabajo es la síntesis de poli(éster-urethano-amida)s (PEUA)s derivadas de HOPCLOH, moléculas alifáticas diamida-diol y 1,6-hexametilendiisocianato (HDI).

Sección Experimental

La reacción para sintetizar PEUA fue llevada a cabo en un matraz balón de 50 ml, previamente seco. Primer paso [prepolimerización]: fueron adicionados al matraz HOPCLOH (M_n =2014, 1.75g), HDI (219 mg), 2-etilhexanoato de estaño (II) Sn(Oct)₂ (24 mg, dos gotas) y 4 ml de dimetilacetamida (DMA) (50% p/v), calentando con agitación a 80 °C por tres horas. Segundo paso [poli(éster-uretano-amida)]: después del tiempo de prepolimerización, un extendedor de cadena diamida-diol HDA-2CL (187.9 mg) y 3.19 ml de DMA (30 % p/v) fueron adicionados a la mezcla de reacción, agitados por otras 3h a 80 °C, y dejando reaccionar por toda la noche a temperatura ambiente (razón molar HOPCLOH:HDI:HDA2CL = 1:1.5:0.5). Después de transcurrido el tiempo, a partir del

crudo de reacción fue posible obtener una película por casting. El resto de muestras de PEUAs fueron sintetizadas por este método.

Resultados y Discusión

Fueron sintetizados veintisiete diferentes poli(éster-uretano-amida)s (PEUA)s. En la Figura 1, se observa el espectro de RMN-¹H para una PEUA, es posible visualizar los diferentes segmentos que componen la PEUA, el segmento duro formado por los enlaces uretano-amida derivados de la reacción del HDI y extendedor de cadena diamida-di-ol y por otro lado el segmento blando formado por la poli(ε-caprolactona).

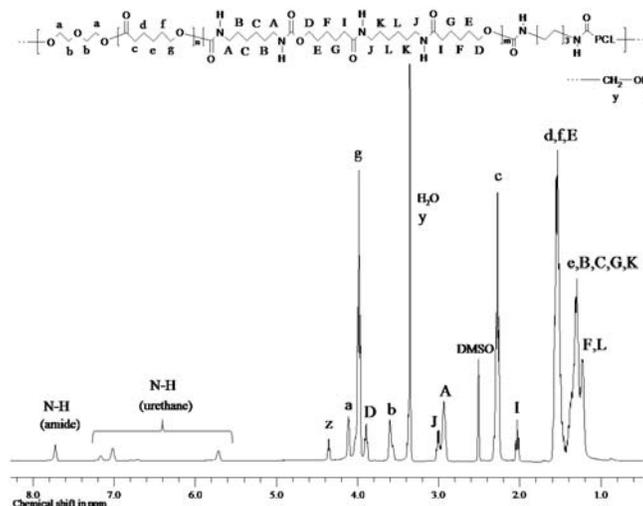


Figura 1 – Espectro de RMN-¹H para una poli(éster-uretano-amida).

El carácter cristalino del segmento duro formado por el diisocianato y el extendedor de cadena fue observado por DSC. Además, una doble fusión de los segmentos duros y blandos fue observada para la mayoría de los PEUA.

Conclusiones

Veintisiete nuevos poli(éster-uretano-amida)s (PEUA)s fueron obtenidos. Todos los PEUA presentaron el segmento duro cristalino y en algunos casos pudo observarse la doble cristalinidad del segmento duro y blando. La cristalinidad del segmento blando dependió del tamaño de la cadena de HOPCLOH usada en la síntesis, PEUA derivados de $M_{nHOPCLOH} = 539$ presentaron una mezcla de fases, con la nula cristalinidad del segmento blando.

Agradecimientos

J.E.B. Agradece al CONACYT (México) por la beca posdoctoral otorgada.

Referencias

1. J.E. Báez; A. Marcos-Fernández; R. Lebrón-Aguilar, A. Martínez-Richa *Polymer* 2006, 47, 8420.
2. A. Marcos-Fernández; G.A. Abraham; J.L. Valentín; J. San Román *Polymer* 2006, 47, 785.

PREPARACIÓN DE UN BIOMATERIAL DE MATRIZ PERICARDIAL DESCELULARIZADO: IMPACTO DE LA ELIMINACIÓN DE CÉLULAS SOBRE LAS PROPIEDADES BIOQUÍMICAS, ESTRUCTURALES Y BIOMECÁNICAS

B. Mendoza-Novelo¹, J. L. Mata-Mata¹, J. V. Cauich-Rodríguez², E. E. Ávila¹, E. Jorge-Herrero³, F. J. Rojo⁴, G. Guinea-Tortuero⁴

¹Universidad de Guanajuato, c/Noria Alta s/n Col. Noria Alta, CP 36050 Guanajuato, Gto, México - birza1@gmail.com, matamm@quijote.ugto.mx, edilia@quijote.ugto.mx; ²Centro de Investigación Científica de Yucatán - jvcr@cicy.mx; ³Hospital Universitario Puerta de Hierro - ejorge.herrero@bioing.cph.es; ⁴Universidad Politécnica de Madrid - fjrojo@mater.uom.es, gguinea@mater.upm.es

Resumen – El tejido pericardial bovino (TPB) es comúnmente usado como biomaterial natural en la fabricación de prótesis cardiovasculares. Para propósitos de ingeniería tisular, los biomateriales biológicos deben ser andamios porosos libres de antígenos celulares xenogénicos que sirvan como soporte para la migración y proliferación celular in vitro. Sin embargo, las propiedades del biomaterial pueden ser alteradas durante la desceldularización. Con esto en mente, tres protocolos para la extracción de células del TBP fueron comparados en términos de su efectividad para eliminar células y sus efectos sobre el contenido de glicosaminoglicanos (GAG), la ultraestructura y el comportamiento biomecánico. La desceldularización de TPB fue lograda por tratamientos con dos detergentes no-iónicos (Triton X-100 y alcohol tridecílico etoxilado/ATE) e hinchamiento alcalino reversible (H-ATE) y el subsecuente tratamiento con nucleasas. El contenido de ADN residual observado (3.0 ± 0.4 , 4.4 ± 0.6 y $5.6\pm 0.7\%$ para Triton X100, ATE y H-ATE) y la ausencia de estructuras nucleares (tinciones H&E) fueron indicadores de la efectiva eliminación de componentes celulares. El contenido de GAG disminuyó 61.6 ± 0.6 , 62.7 ± 1.1 y $88.6\pm 0.2\%$ para Triton X-100, ATE y H-ATE, respectivamente. Asimismo, una alteración en la relajación de esfuerzo fue observada en TPB-H-ATE. Los tres agentes de desceldularización preservaron la red densa de fibras de colágeno, la anisotropía mecánica, el módulo elástico y la resistencia máxima de tensión del TPB nativo. En conclusión, el biomaterial acelular derivado de TPB conservó la estructura y la resistencia mecánica del TPB nativo, sin embargo, sufrió alteración en el contenido de GAG y relajación de esfuerzos.

Introducción

La fabricación de materiales andamios o soportes para aplicaciones de ingeniería tisular y/o aplicaciones en medicina regenerativa requiere de biomateriales de origen natural o sintético con estructura y propiedades mecánicas adecuadas para cumplir su función in vitro e in vivo. La desceldularización de tejidos biológicos ricos en colágeno ha sido explorada para preparar materiales constituidos esencialmente de matriz extracelular que puedan servir como andamios para el crecimiento celular y la eventual regeneración del tejido [1]. Sin embargo, la composición bioquímica y la integridad tanto estructural como mecánica de la matriz extracelular pueden ser alteradas durante los procesos de desceldularización [2,3]. En este sentido, la desceldularización de pericardio bovino con dodecil sulfato de sodio, un surfactante aniónico, causa la desnaturalización y la caída en la resistencia a la tensión del tejido [4,5]. En este trabajo se probaron tres procedimientos de desceldularización y se evaluaron sus efectos sobre las propiedades estructurales y mecánicas, así como sobre la alteración en el contenido de glicosaminoglicanos sulfatados (GAG) del tejido pericardial bovino.

Sección Experimental

Tejido pericardial bovino fue obtenido en el rastro municipal después del sacrificio y transportado inmediatamente al laboratorio para su procesamiento. Las muestras de tejido pericardial bovino nativo fueron divididas en cuatro grupos. Un grupo de muestras fue caracterizado en estado nativo (sin tratamientos) y tres grupos descelularizados mediante tres protocolos diferentes:

Grupo I – Muestras control, sin tratamientos.

Grupo II – Descelularización con detergente no iónico alcohol alquil etoxilado (alcohol tridecílico etoxilado, ATE).

Grupo III – Descelularización mediante hinchamiento alcalino reversible (hidróxido de calcio-sulfato de amonio) combinado con detergente no iónico ATE (H-ATE).

Grupo IV – Descelularización con detergente no iónico alcohol alquilfenol etoxilado (Triton™X-100).

En un paso final, las muestras de tejido descelularizado fueron tratados con RNasa y DNasa.

La efectividad de los procedimientos de descelularización fue evaluada por triplicado mediante el aislamiento y cuantificación de ácido desoxirribonucleico (ADN) residual. El contenido de GAG fue determinado por triplicado mediante ensayo histológico con protocolos de azul de dimetilmetileno. Las propiedades biomecánicas fueron determinadas mediante ensayos de relajación de esfuerzos mecánicos y de rotura en suero salino a 37°C (6 replicas) usando tiras de tejido 5 (ancho) x 30 (largo) mm. Cortes histológicos de muestras representativas de tejido fueron teñidas mediante protocolos de hematoxilina & eosina (H&E) y azul alcian para verificar la presencia de núcleos celulares y GAG, respectivamente.

Resultados y Discusión

La descelularización de tejidos biológicos ha sido explorada para producir material de matriz extracelular que pueda servir como andamio biológico apropiado para aplicaciones de ingeniería de tejido [2,3]. Por lo tanto, el propósito de este estudio fue evaluar la eficiencia para eliminar material celular y nuclear mediante dos métodos novedosos de descelularización y compararlos con un método disponible en la literatura (TritonX-100). Asimismo, se evaluaron el contenido de glicosaminoglicanos (GAG) y las propiedades viscoelásticas de tensión para el tejido pericardial bovino como un material andamio acelular.

Las muestras de tejido pericardial tratado con cualquiera de los tres protocolos de descelularización usados mostraron un menor contenido de ADN residual que el tejido nativo (Fig. 1a). En tejido tratado con ATE y H-ATE, cerca del 95 % del contenido de ADN fue eliminado, mientras en tejido tratado con Triton X-100 la eliminación fue cerca del 97%. Además, los resultados histológicos (H&E) mostraron una disminución en la presencia de núcleos celulares en tejido pericardial después de los tres tratamientos de descelularización. Los tres métodos de descelularización usados en este estudio produjeron eliminación de células del tejido pericardial nativo, siendo Triton X-100 el agente de descelularización ligeramente más eficiente para romper la membrana celular. En acuerdo con las observaciones de este estudio, la presencia de pequeños fragmentos de ADN ha sido observada en materiales andamios biológicos comercialmente disponibles [6].

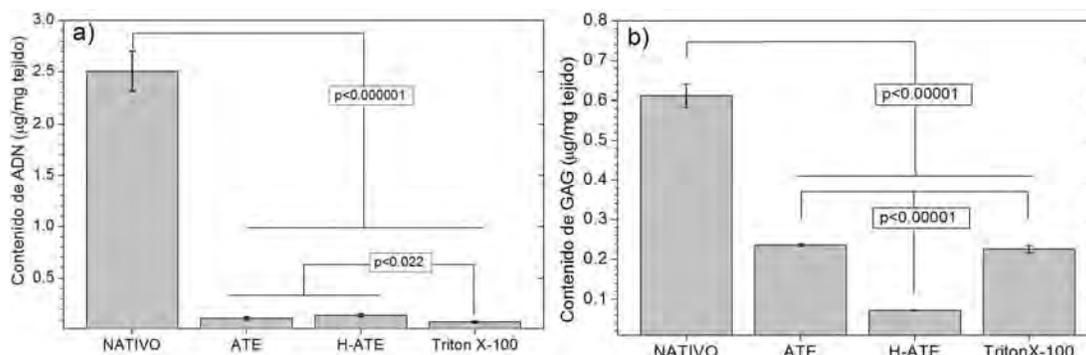


Figura 1 – Contenido de ADN (a) y GAG (b) en tejido pericardial nativo y descelularizado

Los cambios en el contenido de GAG en el tejido fueron evaluados mediante la cuantificación de los GAG sulfatados como un indicativo de los cambios en la estructura composicional del pericardio. Los tres protocolos de descelularización afectaron el contenido de GAG del tejido nativo (Fig. 1b). Entre los tres métodos de descelularización, las reducción en el contenido de GAG fue más severa en el tejido tratado con hinchamiento alcalino reversible que en tejido tratado solo con detergentes no iónicos. El análisis histológico (azul de alcian) validó la alteración en el contenido de GAG después de los tres tratamientos de descelularización.

La descelularización de tejido pericardial nativo con el hinchamiento alcalino reversible y detergentes no iónicos no causó ninguna diferencia en su resistencia a la tensión ni en la deformación máxima (Fig. 2a). Estas propiedades mecánicas concuerdan con la buena preservación de la red de fibras de colágeno observada mediante microscopía electrónica de barrido (Fig. 3). Adicionalmente, los cambios en el contenido de GAG sulfatados no afectaron las propiedades en la fractura para el tejido pericardial. Las propiedades mecánicas en la rotura fueron más altas para las tiras circunferenciales que para tiras en la orientación base-ápice (Fig. 2a). Esto indica que los procesos de descelularización no impactan de forma significativa la anisotropía del tejido pericardial bovino en términos de rigidez y resistencia a la tensión (Fig. 2b). Por su parte, la razón y la velocidad de relajación de esfuerzos fueron reducidas después de la descelularización del tejido pericardial con el protocolo de hinchamiento alcalino reversible en ambas direcciones de las tiras (Fig. 2c y 2d). Sin embargo, el comportamiento de relajación de esfuerzos no fue alterado cuando las tiras fueron tratadas con ambos detergentes no iónicos ATE y Triton X-100. Estos resultados sugieren que las propiedades visco-elásticas de tensión dependiente del tiempo para tejido pericardial son influenciadas por el contenido de GAG sulfatados, i. e., el tejido sometido a proceso de hinchamiento alcalino reversible mostró el menor contenido de GAG y la menor capacidad de relajación de esfuerzo. La pérdida de GAG sulfatados podría causar una disminución en el nivel de hidratación del tejido, y este a su vez, alterar la biomecánica del tejido. Por otra parte, el hinchamiento alcalino reversible, que causó una alteración en el contenido de GAG sulfatados, podría haber causado tanto la falla de las interacciones proteoglicano-colágeno como la extracción de otras proteínas u oligosacáridos solubles del tejido pericardial. De esta forma, ambos mecanismos podrían contribuir a la pérdida de la matriz viscosa y la subsecuente pérdida en la capacidad de relajación del tejido pericardial.

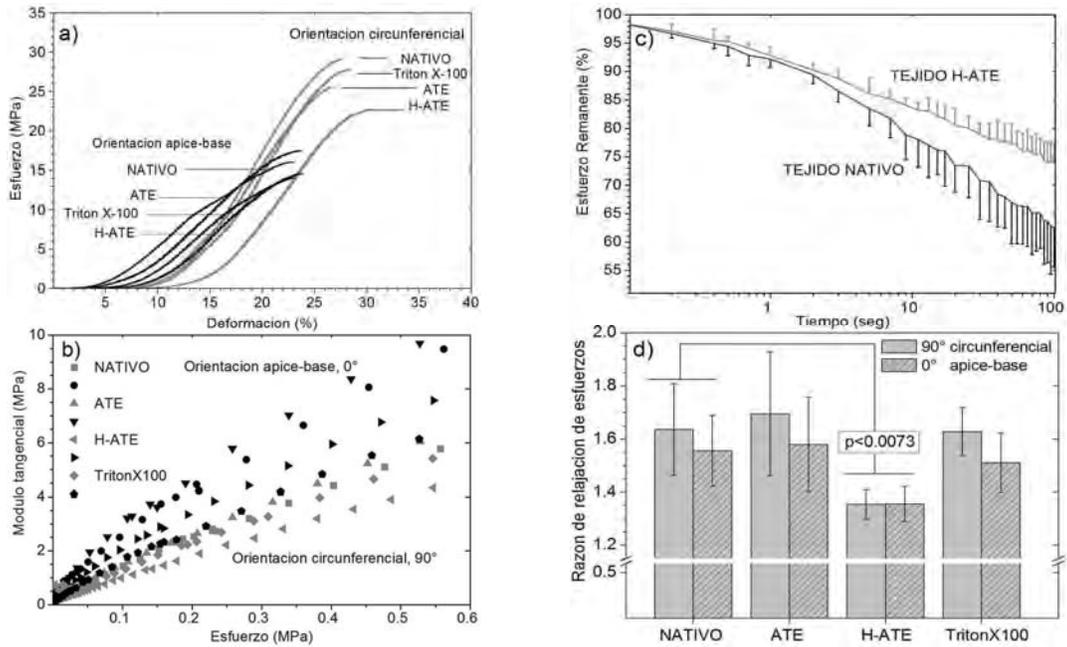


Figura 2 – Curvas esfuerzo-deformación (a) y curvas módulo tangencial-esfuerzo (b) para tiras en dos orientaciones ortogonales para tejido nativo y desceldularizado. Velocidad (c) y la razón (d) de relación de esfuerzos para tejido nativo y desceldularizado

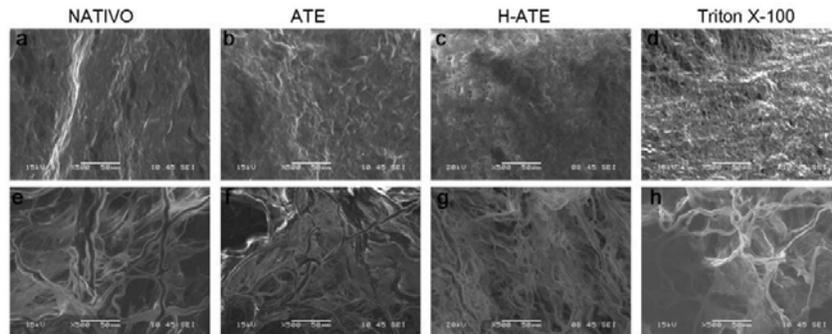


Figura 3 – Análisis micro-estructural del tejido pericardial nativo y desceldularizado, mostrando la superficie serosa (a-d) y superficie rugosa (e-h)

Como un comentario final, podemos mencionar que nuevos estudios serán realizados para evaluar el efecto potencial del contenido de GAG sobre la capacidad para la re-población celular in vitro del biomaterial derivado de matriz extracelular.

Conclusiones

La desceldularización de tejido pericardial se logró exitosamente mediante los dos nuevos métodos reportados en este estudio ATE y H-ATE. Por su parte, la estructura de la red de fibras de colágeno, la anisotropía mecánica y la resistencia a la tensión fueron conservadas en el biomaterial acelular derivado de pericardio bovino. La desceldularización con surfactantes no iónicos es recomendada sobre el tratamiento adicional con hinchamiento alcalino reversible debido a que este último origina la reducción en el contenido de glicosaminoglicanos y alteración en el comportamiento de relajación viscoelástica. La razón para preferir la desceldularización de tejido pericardial con surfactantes no iónicos sobre no fenólicos, estriba en la toxicidad potencial de los surfactantes y no en la

efectividad para eliminar células, ya que la alteración en el contenido de glicosaminoglicanos y comportamiento viscoelástico fueron casi idénticos.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por una beca de posgrado del CONACYT (México)

Referencias

1. D.W. Courtman; C.A. Pereira; V. Kashef; D. McComb; J.M. Lee; G.J. Wilson. *J Biomed. Mater. Res. Part A* 1994, 28, 655
2. T.W. Gilbert; T.L. Sellaro; S. Badylak. *Biomaterials* 2006, 27, 3675
3. C.E. Schmidt, J.M. Baier. *Biomaterials* 2000, 21, 2215
4. J.M. García-Paéz; J. Herrero; A. Carrera-San Martín; J.V. García-Sestafe; G. Téllez; I. Millán; J. Salvador; J.L. Castillo-Ontiveros. *J. Mater. Sci: Mater. in Med.* 2000, 11, 273
5. B. Mendoza; J.V. Cauich. *J. Appl. Biomater. Biomechan.* 2009, 7, 123
6. T.W. Gilbert; J.M. Freund; S.F. Badylak. *J. Surg. Res.* 2009, 152, 135

CARTELES

**NANOTECNOLOGÍA EN POLÍMEROS: AUTOENSAMBLE, NANOMATERIALES Y
NANOCOMPÓSITOS**

ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DE NANOPARTÍCULAS DE POLIPIRROL OBTENIDAS POR MEDIO DE UN PLASMA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA.

M. Vasquez¹, M. Ortega¹, J. Morales², M.G. Olayo³, G. J. Cruz³, R. Olayo²
miguelinavo@hotmail.com

¹*Departamento de Ingeniería Eléctrica, CINVESTAV-IPN, Apdo. Postal 14-740, Gustavo A. Madero, México, D.F.*

²*Departamento de Física, UAM-I, Av. Apdo. Postal 55-534, Iztapalapa, México, D.F.*

³*Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carr. México-Toluca, km 36.5, Ocoyoacac, Mex., CP 52750, México.*

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis de nanopartículas de polipirrol por medio de un plasma de radiofrecuencia a presión atmosférica, utilizando un acoplamiento tipo capacitivo. Las polimerizaciones se hicieron en un reactor de vidrio de forma tubular con electrodos cuadrados hechos de acero inoxidable y separados una distancia de 2 mm. Cada electrodo fue cubierto de un vidrio el cual actúa como una barrera dieléctrica para homogeneizar la descarga del plasma.

Las nanopartículas de polipirrol se analizaron por microscopía SEM y se observa que tienen un tamaño entre 100 y 278 nm. En estudios previos se ha demostrado que las nanopartículas crecen y coalescen para formar una película. Por IR se observa la presencia de grupos amina del anillo de pirrol y grupos nitrilos que son una consecuencia del rompimiento de los anillos aromáticos del pirrol. Por TEM se observó que estas nanopartículas tienen una estructura tipo núcleo-coraza.

Las nanopartículas se sometieron a ciclos de calentamiento-congelamiento para observar como se estructuran y conocer el medio en el cual son solubles.

Introducción

Hoy en día existe una gran diversidad de materiales que han sido creados para satisfacer las necesidades de una sociedad moderna, los cuales tienen características que los hacen especiales. A través de los años se ha tenido la tendencia de miniaturizar los dispositivos y aparatos eléctricos para una mayor comodidad y eficiencia lo que a permitido el desarrollo de materiales que estén compuestos de nanopartículas, las cuales presentan propiedades físicas, mecánicas, químicas y electromagnéticas diferentes a los materiales de mayor tamaño con la misma composición [1,2].

Las nanopartículas están avanzando con descubrimientos casi a diario en muchas áreas de aplicación siendo la medicina una de las más importantes. En esta área las nanopartículas se están enfocando a la detección de tumores cancerígenos y ya una vez detectados a su posterior cura. Debido a que el tamaño de las nanopartículas es de 1-100 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 100 nm, para aplicaciones tecnológicas, un ejemplo es en dispositivos de la industria microelectrónica [3,4].

Una forma de obtener nanopartículas es mediante un plasma que trabaje a presión atmosférica y para lograrlo se hace pasar una diferencia de potencial entre dos electrodos, los cuales deben de estar a unos pocos milímetros de separación para que se lleve a cabo la descarga y de esta manera hacer la producción de las nanopartículas.

Materiales y caracterización

Para realizar los experimentos se utilizó pirrol marca Aldrich de alta pureza como precursor para la obtención de las nanopartículas. Una vez obtenidas las nanopartículas, estas se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), microscopía de barrido electrónico, SEM, microscopía de transmisión, TEM, microscopía de fuerza atómica y análisis termogravimétrico, TGA.

A las nanopartículas obtenidas se les hicieron pruebas de solubilidad en una solución binaria compuesta de agua destilada y etanol, el procedimiento que se siguió fue el siguiente se puso en un vial aproximadamente 5 ml de cada solución y se agito después se le colocaron nanopartículas de polipirrol y se metieron a ultrasonido por 1 hora, se sacó al vial y se observó que prácticamente las nanopartículas estaban disueltas en la solución, después el vial se sumergió en un recipiente con nitrógeno líquido para congelar la posible estructura que se hubiera formado. Una vez congelada la solución se procedió a liofilizar para obtener un material nanoestructurado. Los resultados de esta prueba no se muestran en este trabajo.

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 6 cm x 6 cm de acero inoxidable, los cuales están separados a una distancia de 2 mm. Los electrodos están conectados a un generador Dressler de radio frecuencia (RF = 13.5 MHz). El reactor se metió dentro de un contenedor de vidrio cilíndrico para evitar descargas e interacciones con los alrededores. El precursor se introdujo por uno de los accesos del contenedor. Para iniciar la descarga de plasma se hizo un vacío de 10 Torr y una vez estabilizada la descarga se aumentó la presión hasta presión atmosférica, al llegar el sistema a la presión atmosférica se permitió la entrada del precursor al reactor y se inició la reacción de polimerización. Los parámetros que se manejaron fueron: potencia de 30 W y tiempo de reacción de 60 minutos. El resultado de la polimerización fue el recubrimiento del dieléctrico con una película delgada de color café oscuro y zonas con polvo muy fino. También en el contenedor se formó una película delgada de polipirrol, en la zona cercana a la descarga.

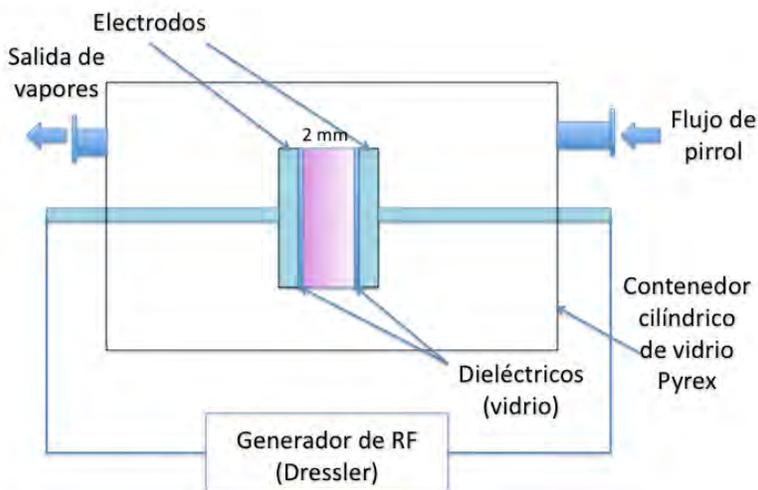


Figura 1. Diagrama del reactor de plasma atmosférica.

Resultados y Discusión.

Espectroscopia FT-IR.

El espectro FT-IR del PPy sintetizado a presión atmosférica se muestra en la Figura 2. En el mismo espectro se presentan diferentes picos de absorbancia, los cuales se presentan anchos y complejas que son características del anillo de pirrol. En 3341 cm^{-1} se encuentra la absorción del N-H que son característicos del anillo del pirrol. En 2965 y 2867 cm^{-1} se encuentran la vibración de los C-H de los metilenos del pirrol. En 2211 cm^{-1} se encuentra la vibración del enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ que corresponde a la formación de nitrilos, en 1644 , se encuentra la vibración del grupo $\text{C}=\text{C}$ y del N-H y este enlace también vibra en 770 y 696 cm^{-1} . En 1450 cm^{-1} se encuentra la vibración del enlace C-H de las amidas. En 1377 cm^{-1} se encuentra la vibración del enlace $\text{C}=\text{C}$ [5,6].

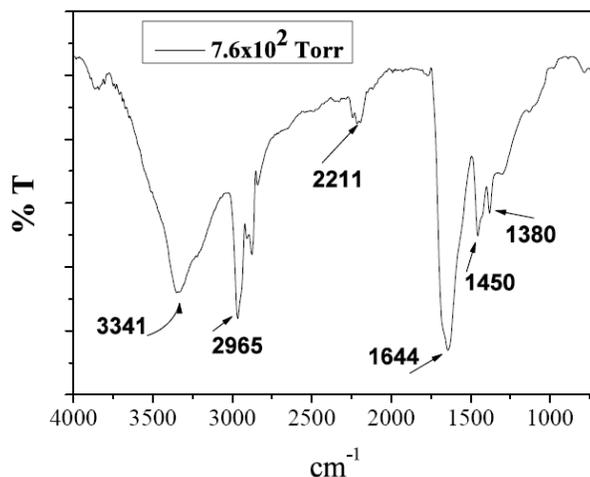


Figura 2. Espectros FT-IR de PPy sintetizado a presión atmosférica.

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

En la Figura 2 se muestran dos fotografías SEM de polipirrol sintetizado a presión atmosférica. La imagen en 2 (a) muestra la película de PPy que sirve como soporte para que en ella crezcan nanopartículas de diferentes tamaños. En la imagen 2 (b) a una amplificación de 40000X se aprecian las nanopartículas que forman cúmulos como racimos de uvas, en los extremos de la imagen se aprecia como las nanopartículas coalescen para formar la película, sobresaliendo unas cuantas sobre la superficie. El tamaño de las nanopartículas oscila de 100-280nm.

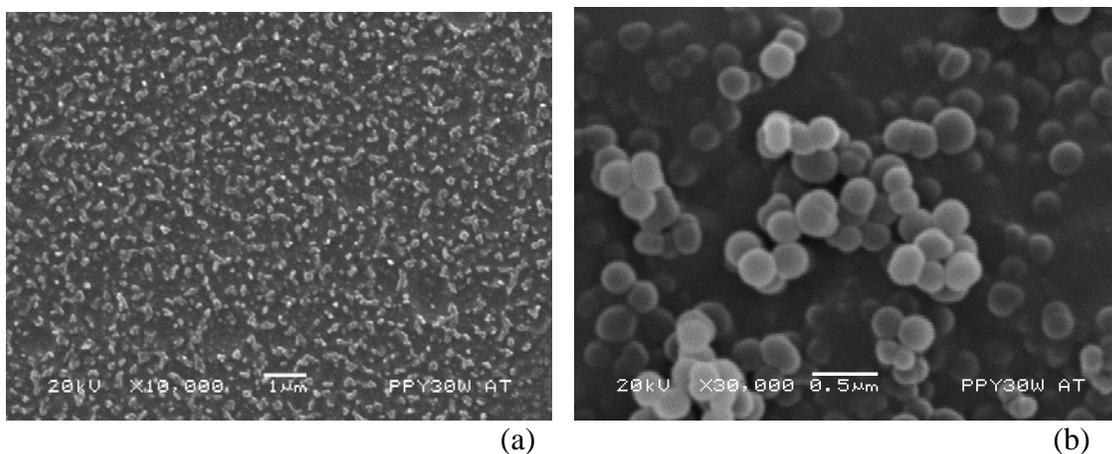


Fig. 2. Fotografía SEM de PPy atmosférico, en (a) película como base de nanopartículas dispersas sobre toda la superficie, en (b) nanopartículas de 100-280nm.

Microscopía electrónica de Transmisión (TEM).

Una forma de apreciar mejor la morfología de las nanopartículas es a través de TEM. En la Fig. 3 se aprecian algunas nanopartículas que aparentemente tienen la misma densidad, pero también se aprecian otras con una configuración tipo core-shell con un material de diferente densidad en el centro de la nanopartícula. El diámetro externo de las nanopartículas en estas imágenes es de 130-212 nm y con un espesor de pared de aproximadamente 50 nm. La formación de nanopartículas con anillos aromáticos de pirrol con morfología tipo core-shell fue reportada por J. Cao [7].

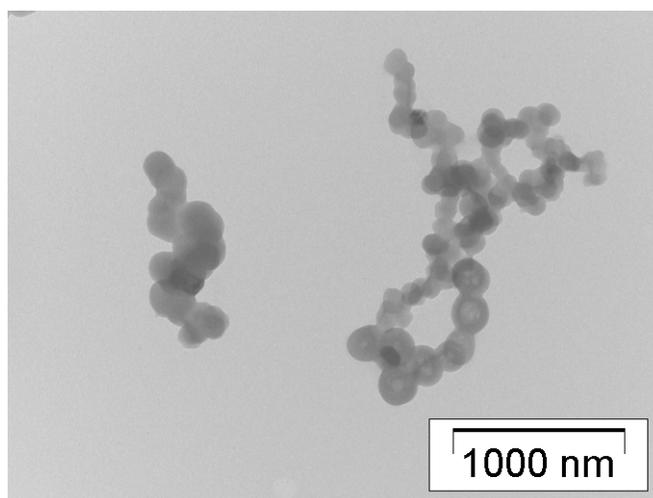


Figura 3. Imagen TEM de nanopartículas de nPPy.

Microscopía de Fuerza atómica.

La morfología superficial de la película-nanopartícula se puede explorar por medio de AFM. En la Fig. 4 se aprecia la microscopía de fuerza atómica de la superficie de nPPy. En la imagen se aprecian picos de una altura de 720 nm formados por aglomerados de nanopartículas.

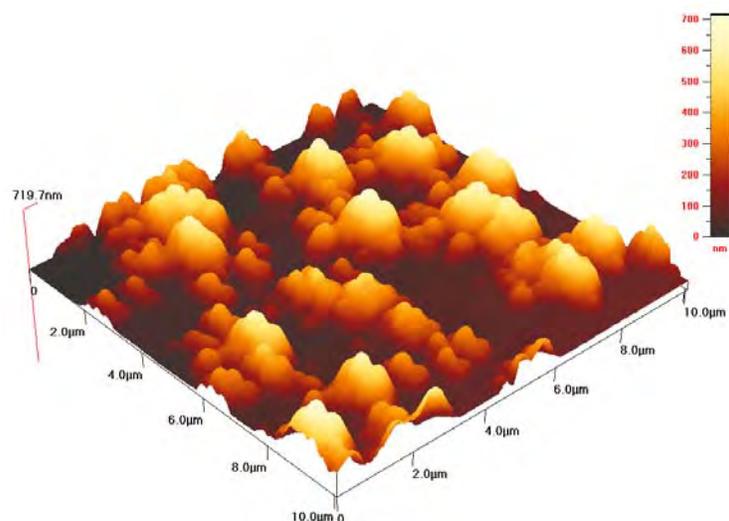


Figura 4. Imagen AFM de la morfología de las películas de nPPy con aglomerados de nanopartículas.

Conclusiones.

Se sintetizaron por plasma a presión atmosférica nanopartículas esféricas de polipirrol. El plasma se formó en un espacio de 2 mm, con una potencia de 30 W entre los electrodos. Los polímeros fueron sintetizados como película delgada y como polvo de nanopartículas. Algunas nanopartículas tienen aparentemente la misma densidad mientras que otras presentan una estructura tipo core-shell. Las imágenes SEM muestran que las nanopartículas coalescen para formar la película y que tienen un diámetro externo que oscila entre 100 y 280 nm. Las películas y las nanopartículas se pueden emplear en el área de medicina o en semiconductores.

Agradecimientos

Los autores agradecen a PROMEP y al CONACyT por el financiamiento parcial de este trabajo a través de los proyectos: PROMEP-UAM 33805, 47467, 52411 y 80735.

Bibliografía.

1. Melo, Patricia S.; De Azevedo, Marcelo M. M.; Frungillo, Lucas; Anazetti, Maristela C.; Marcato, Priscyla D.; Duran, Nelson. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 2009, 5(2), 192-201.
2. Haug, J.; Kruth, H.; Dubiel, M.; Hofmeister, H.; Haas, S.; Tatchev, D.; Hoell, A. *Nanotechnology*, 2009, 20(50), 1-8.
3. Sato, Keisuke. *Kurin Tekunoroji*, 2007, 17(7), 27-30.
4. Babkair, Saeed Salem; Ansari, Azhar Ahmad. *International Journal of Nanomanufacturing*, 2009, 4, 117-123.
5. G.J. Cruz, J. Morales, R. Olayo, *Thin Solid Films*, 342/1-2, 119-126, Apr, 1999.
6. J. Morales, M.G. Olayo, G.J. Cruz, M.M. Castillo-Ortega, R. Olayo, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2000, Vol 38, 3247-3255.
7. J. Cao, T. Matsoukas, *Journal of Nanoparticle Research*, 2004, 6, 447-455.

NANOPARTICULAS DE PLATA PREPARADAS IN SITU EN NANOFIBRAS DE QUITOSÁN

C.A. Guerrero-Salazar², Selene Sepúlveda-Guzmán², Jesus Infante¹

¹Universidad Autónoma de Nuevo León (FIME-CIDIT) –jose_infanterv@uanl.edu.mx ²Universidad Autónoma de Nuevo León(FIME-CIIDIT) – carlos.guerreros@uanl.mx; selene.sepulvedagz@uanl.edu.mx

Actualmente el estudio de las propiedades de polímeros naturales ha experimentado un crecimiento importante debido a sus propiedades biodegradables y biocompatibles. El quitosán es un polisacárido obtenido de los crustáceos principalmente, y es uno de los más estudiados dado que presenta biocompatibilidad, biodegradabilidad y actividad antibacteriales. Además aprovechando su solubilidad en medio ácido ha sido utilizado en la preparación de materiales compuestos. También se han preparado geles, películas o fibras a base de quitosán y nanopartículas inorgánicas como semiconductores y nanopartículas metálicas. Esto incrementa el potencial de aplicaciones en diferentes áreas como la biotecnología, medicina y ambiental. Nanocompositos a base de quitosán y nanopartículas de Ag han recibido mucha atención en los últimos debido a que la plata en su forma de nanopartículas presenta actividad antimicrobial y el quitosán le imparte sus propiedades biocompatibles. En el presente trabajo se prepararon nanopartículas de plata en nanofibras de quitosán. Se empleó la técnica de electrohilado para la obtención de las nanofibras y las nanopartículas fueron depositadas in situ. Se preparó una solución de quitosán en ácido trifluoroacético, y una solución precursora de nanopartículas de plata a base de nitrato de plata en DMSO. La generación in situ de las nanopartículas fue realizada mediante la aplicación de luz ultravioleta en la fibra. Se presentarán resultados de la caracterización mediante espectroscopia de UV-Vis y caracterización mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) en modalidad de electrones retrodispersados y secundarios. Se espera que estos nanocompositos tengan propiedades antibacteriales por la presencia de las partículas de plata y el quitosán. Estas características hacen de los nanocompositos materiales con potencial aplicación en el área de ingeniería de tejidos, membranas para heridas, diálisis etc.

Introducción

En los últimos años el desarrollo de las fibras mediante la técnica de electrohilado, creada por Formhals en 1934, ha sido retomada para la preparación de materiales nanoestructurados. La técnica permite obtener fibras a escala nanométrica mediante la aplicación de fuerzas electroestáticas ya sea mediante la solución del polímero en un solvente adecuado o trabajando con el polímero fundido. Existen otras técnicas para la preparación de nanofibras poliméricas como trazado, síntesis por moldeado, separación de fase y autoensamblado, sin embargo tienen un pobre control de las dimensiones del tamaño de la fibra [1]. Además, el electrohilado tiene la ventaja de costos efectivos y factibilidad de un proceso continuo que lo hace una herramienta viable para el desarrollo de materiales nanoestructurados. Las aplicaciones de los materiales resultantes pueden ser filtros, fibras textiles con propiedades específicas para el campo de la medicina, sistemas de detección de componentes, etc.

La gran mayoría de los polímeros sintéticos pueden ser electrohilados con relativa facilidad dependiendo del solvente empleado, en el caso de los polímeros naturales esto se dificulta debido a las interacciones que presenta consigo mismo el polímero y con el solvente empleado. El Quitosán es un polisacárido obtenido de los crustáceos y se ha estudiado en

muchos campos de la ciencia principalmente en la medicina dado su biocompatibilidad. El quitosán dentro de su estructura contiene un grupo amino el cual le permite una alta interacción con iones y partículas metálicas [2]. Varios métodos se han desarrollado para la preparación de películas antibacteriales de composites a base de fibras electrohiladas de quitosán [3-4] tales como la mezcla con polímeros acarreadores o a partir de modificaciones químicas al quitosán [5]. Autores como Rhim, J.-W., et al [6] elaboraron una película por evaporación de solvente de quitosán con nanopartículas de plata entre otras y presentaron resultados satisfactorios de la actividad antimicrobial de las nanopartículas de plata y de la plata iónica (estabilizada en zeolita). Claramente, la actividad antibacterial está restringida a la superficie de contacto de la película, dado que la plata ejerce su efecto por contacto con la pared celular. Más recientemente An, J., H. Zhang, et al. [7] preparó películas de material electrohilado de quitosán mezclado con óxido de polietileno (PEO) como polímero acarreador y cargado con nanopartículas de plata. Se logró eficientemente el electrohilado de la mezcla de Quitosán-PEO con relación máxima del 66% de contenido de quitosán y se observó que la actividad antimicrobial es favorecida por el contenido de nanopartículas de plata comparado contra la película de Quitosán-PEO. Además ellos reportaron que pudieron controlar la solubilidad de la película en agua mediante el entrecruzamiento con glutaraldehído y las nanopartículas de plata de 5nm son generadas antes de la elaboración de las fibras en la solución de Quitosán y ácido Acético.

Por otro lado, varios autores han logrado resolver ciertas dificultades que presenta el procesamiento de los biopolímeros de tipo polisacáridos sin necesidad de emplear mezclas de polímeros, entre los principales problemas que se presentan se mencionan la poca solubilidad y la formación de geles que dificultan el electrohilado ([8-10] principalmente). Estos desarrollos permiten el hilado del material bajo ciertas consideraciones técnicas como peso molecular grado de acetilación e hidrólisis, tipo de solvente. Sin embargo, la preparación de películas electrohiladas a base de nanocomposites de quitosán aun representa un reto. En el presente trabajo se propone elaborar nanocomposites de fibras de quitosano y nanopartículas de Ag mediante la técnica de electrohilado utilizando ácido trifluoroacético como solvente. La preparación de nanopartículas de plata se lleva a cabo in situ durante el electrohilado. Los nanocomposites fueron caracterizados por microscopía Electrónica de barrido y espectroscopía de UV-vis.

Sección Experimental

Para el desarrollo de las fibras se empleó Quitosán de medio peso molecular (448877), Ácido Trifluoroacético (T6508), Nitrato de Plata todos de Sygma Aldrich, dimetilsulfoxido (36480 provisto por Alfa Aeser) y agua desionizada 18 M Ω .

Se prepararon dos soluciones de quitosán al 5% en peso en ácido trifluoroacético y se mantuvieron en agitación durante 24 horas. Posteriormente 50 mg de nitrato de plata, se adicionaron a 1 ml de Dimetilsulfoxido y se agitaron hasta completa disolución. A la solución de quitosán y ácido trifluoroacético se le adicionaron 50 μ l de la solución del precursor de plata, seguido de agitación durante 5 min. La mezcla se electrohiló a un flujo de 0.01 ml/hr 18kv y 15 cm de separación utilizando una fuente de voltaje de 30 KV, una bomba para control de flujo (Syringer Pump modelo Ne300), jeringa de 3 ml y aguja 26mm

plana en la punta. Se elaboraron tres muestras una que contiene solo fibras de quitosán, una segunda que contiene fibras de quitosán con precursor de plata y por último una muestra de quitosán con precursor de plata fue sometida a 30 min bajo una lámpara UV ($\lambda=365\text{nm}$). Las fibras de quitosán fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un NOVANANOSEM 200 operando a KV y a una distancia de trabajo de 5 mm. Las películas fueron analizadas mediante espectroscopia de UV-vis utilizando equipo Perkin-Elmer modelo lambda 35 operando en un intervalo de 200 nm – 900 nm utilizando una esfera de integración.

Resultados y Discusión

La figura 1 presenta las imágenes de SEM adquiridas de las fibras de quitosán obtenidas mediante el proceso de electrohilado de una solución de Quitosán al 5% peso en ácido trifluoroacético. Las imágenes muestran que el electrohilado de quitosán al 5% en peso con TFA resultó en fibras continuas de diámetro entre los 50 y 300 nm. Pocos defectos fueron observados los cuales fueron causados principalmente por efecto de rompimiento del cono de Taylor ocasionando fibras con gotas en algunos puntos. Sin embargo, al variar la concentración de quitosán en la solución el número de defectos se incrementa resultando en una película formada en su mayoría por gotas poliméricas.

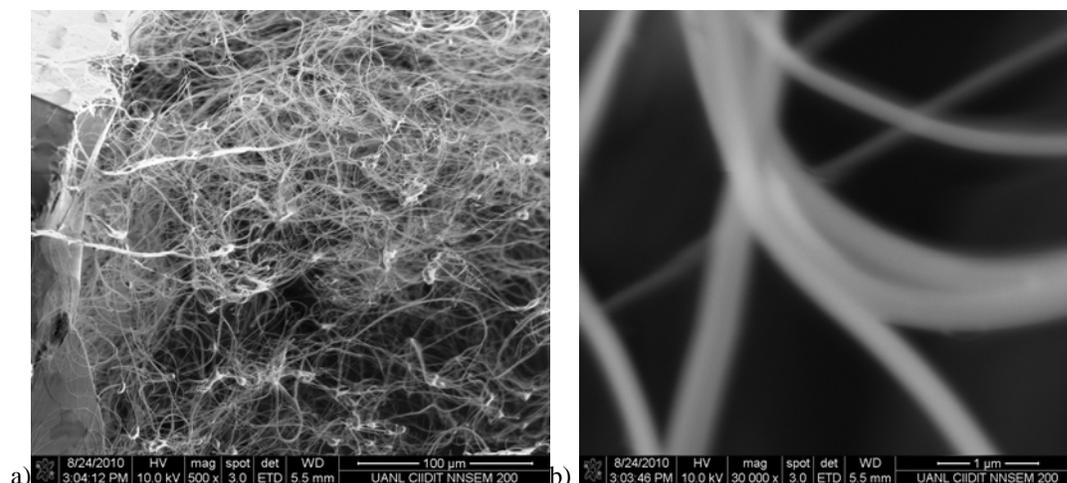


Figura 1. Imagen de SEM en modo electrones secundarios de fibras de quitosán al 5% en TFA, a) magnificación de 500x, b) magnificación de 30000x.

Las imágenes de SEM de la película preparada con quitosán y el precursor de plata (nitrato de plata) en TFA como solvente se presentan en la figura 2. Previo a la preparación de la muestra con nitrato de plata se prepararon fibras de quitosán adicionando DMSO a la solución polimérica y se observó que pequeñas cantidades de DMSO no afecta la formación de las fibras. Para poder analizar la composición química de la muestra de quitosán con nitrato de plata la imagen fue adquirida mediante SEM utilizando el detector de electrones retrodispersados. La imagen nos muestra las fibras a diferentes magnificaciones 16000X (a) y a 30000X (b) donde se aprecia la presencia de partículas de con diferente contraste y por diferencia entre el quitosano y la plata, estas partículas son posiblemente de plata metálica. Estos resultados sugieren la autoreducción de la plata durante el electrohilado.

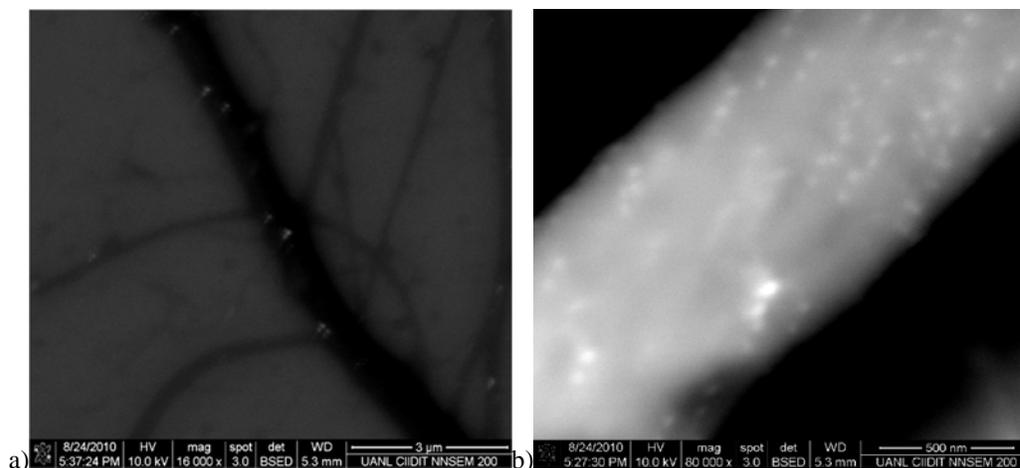


Figura 2. Quitosan/TFA/ DMSO-AgNO₃, a) 16000x b) 30000x.

La Figura 3 muestra las imágenes de las fibras de quitosan electrohiladas con precursor de plata y tratadas bajo la lámpara de luz Uv ($\lambda=365\text{nm}$) durante 30 min. Las imágenes fueron tomadas utilizando un detector de electrones retrodispersados a una magnificación de 20000X y 30000X. Se observa claramente que las nanopartículas de plata dispersas a lo largo de las fibras. El resultado en los dos casos fueron fibras de quitosan continuas con diámetro entre 50 y 300 nm, con formación de nanopartículas de plata, se estima que el tamaño de partícula se encuentra alrededor de los 50 nm.

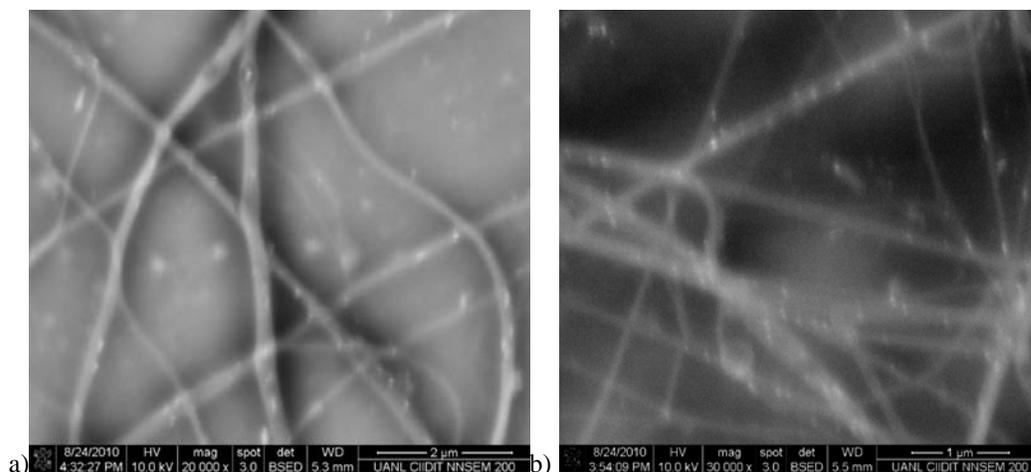


Figura 3. Quitosan/TFA/ DMSO-AgNO₃, 30 min uv, a) 20000x b) 30000x.

El mecanismo propuesto es la disolución del quitosan en ácido trifluoroacético (Figura 4-a) con la posterior adición de una solución de dimetilsulfoxido con nitrato de plata, el nitrato de plata por efecto del electrohilado o por la aplicación de luz uv de $\lambda=365\text{nm}$ se reduce generando partículas de plata (Figura 4-b).

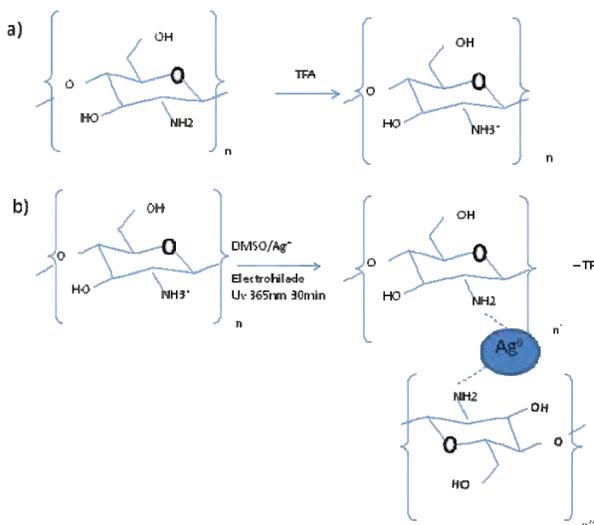


Figura 4. Mecanismo de formación de las nanopartículas de plata en las fibras de quitosán

Las películas obtenidas fueron analizadas mediante espectroscopia de Uv-vis y los espectros obtenidos se presentan en la figura 5. La película de las fibras de quitosán no muestra absorción en la región visible, mientras que las fibras de quitosán con Ag muestran una absorción en 830 nm. Esta banda de absorción se reportado anteriormente y corresponde a partículas de plata que presentan un tamaño de alrededor de 100 nm [11]. sin embargo, de acuerdo a los resultados observados por SEM las nanopartículas sintetizadas in situ, tienen un tamaño no mayor a los 50 nm por lo que se presenta una discrepancia entre los resultados obtenidos por SEM y espectroscopia de UV. Por este motivo, experimentos adicionales son necesarios para corroborar las propiedades ópticas de los nanocompositos.

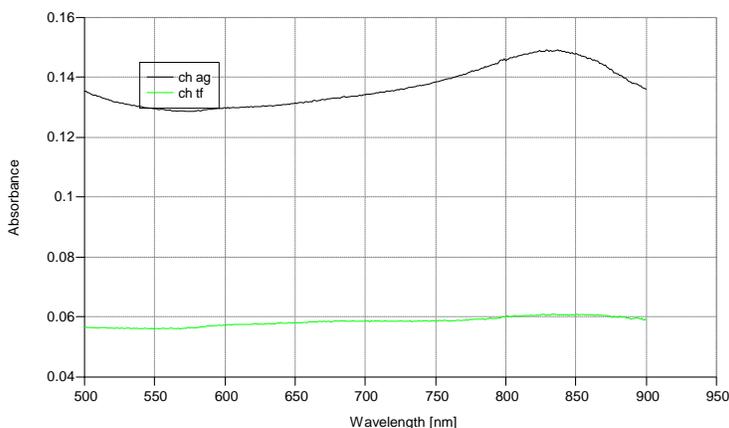


Figura 5. Espectro Uv-vis de Quitosán con nanopartículas de plata, plasmon a 830nm para muestra Quitosán-plata.

Conclusiones

Se prepararon nanofibras de quitosán de diámetro de entre 50 y 300 nm utilizando la técnica de electrohilado. Se prepararon nanopartículas mediante la reducción simultánea in situ durante el proceso de electrohilado sin necesidad de un agente reductor obteniéndose

nanopartículas de Ag entre 10 y 50 nm. Además se obtuvieron fibras de quitosán con nanopartículas de Ag utilizando luz ultravioleta (365nm) como fuente reductora. El proceso de electrohilado no se ve afectado por la presencia del dimetilsulfoxido ni por el precursor de plata.

Agradecimientos

Los autores agradecemos al Dr. Domingo Ixcoatl García Gutiérrez por su apoyo en el uso del SEM y sus valiosos comentarios al trabajo.

Referencias

1. S. Ramakrishna, K. Fujihara, W. E. Teo, T. C. Lim, and Z. Ma: An Introduction to Electrospinning and Nanofibers (World Scientific, Singapore, 2005) p. 1.
2. S. Dumitru, Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility”, (ed.), 2nd Ed., Marcel Dekker, New York (2005).
3. Ravi Kumar, M., Chitin and chitosan fibres: A review. Bulletin of Materials Science, 1999. 22(5): p. 905-915.
4. Zhang, Y., et al., Preparation of electrospun chitosan/poly(vinyl alcohol) membranes. Colloid & Polymer Science, 2007. 285(8): p. 855-863.
5. Du, J. and Y.-L. Hsieh (2007). "PEGylation of chitosan for improved solubility and fiber formation via electrospinning." Cellulose 14(6): 543-552.
6. Rhim, J.-W., et al., Preparation and Characterization of Chitosan-Based Nanocomposite Films with Antimicrobial Activity. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006. 54(16): p. 5814-5822.
7. An, J., H. Zhang, et al. (2009). "Preparation and antibacterial activity of electrospun chitosan/poly(ethylene oxide) membranes containing silver nanoparticles." Colloid & Polymer Science 287(12): 1425-1434.
8. Ohkawa, K., et al., Chitosan Nanofiber. Biomacromolecules, 2006. 7(11): p. 3291-3294.
9. Geng, X., O.-H. Kwon, et al. (2005). "Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution." Biomaterials 26(27): 5427-5432.
10. Homayoni, H., S. A. H. Ravandi, et al. (2009). "Electrospinning of chitosan nanofibers: Processing optimization." Carbohydrate Polymers 77(3): 656-661.
11. Le Guével, X., et al., Synthesis, Stabilization, and Functionalization of Silver Nanoplates for Biosensor Applications. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. 113(37): p. 16380-16386.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS BIOCIDAS QUITOSANO-ALMIDÓN REFORZADAS CON NANOPARTÍCULAS DE TiO₂

C.L. Torres Delgado¹, N.P. Díaz Zavala¹, C. Velasco Santos^{2,3}, P.Salas³, A.L. Martínez Hernandez^{2,3}

¹División de Estudios de Posgrado e Investigación, Juventino Rosas No.206, Col. Los Mangos C.P.89440. Cd. Madero Tamaulipas, México.; ²Departamento de Metal Mecánica Instituto Tecnológico de Querétaro, Av. Tecnológico s/n esq. Gral. Mariano Escobedo Col. Centro Histórico, 76000, Querétaro; ³Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Boulevard Juriquilla No.3001, Juriquilla Querétaro. C.P.76230. christina_lilian@hotmail.com

La contaminación debida a la acción de microorganismos es uno de los problemas más serios en áreas como: farmacéutica, médica, textil, alimenticia y en los sistemas de tratamiento de aguas. Como una alternativa a los agentes antimicrobianos, los cuales presentan la limitación de toxicidad residual, se elaboró un biopolímero a base de quitosano-almidón reforzado con nanopartículas de TiO₂. Se prepararon por dispersión, soluciones de quitosano (2%, p/v) para ser mezcladas a una razón de 1:1 con soluciones acuosas de almidón de 1,2 y 3 % (p/v), las cuales se prepararon por calentamiento (90±2°C), bajo agitación constante. Para cada solución se agregó glicerol al 25% (p/p) del peso sólido total en solución, para proporcionarle flexibilidad y estabilidad al polímero. Haciendo una selección se trabajó con la película quitosano-almidón (2%,1%) debido a su flexibilidad. Finalmente se le incorporaron nanopartículas de TiO₂ en solución coloidal 1,2 y 3% (v,v), a razón de que proporcione un reforzamiento antibacteriano. El estudio de FTIR reveló la interacción presente entre los grupos hidroxilos del almidón y los grupos amino del quitosano. Para la prueba biocida se hizo un cultivo de *Saccharomyces Cerevisiae*, en agar de dextrosa y papa; y uno de *Escherichia Coli* en agar EMB; para ambos casos, el estudio reveló una buena actividad biocida, inhibiendo el crecimiento de la levadura y bacteria, aún con una baja concentración de nano-TiO₂.

1. Introducción

Actualmente el quitosano es uno de los polímeros más usados en la industria alimenticia encontrándolo en las coberturas aplicadas a las frutas y vegetales, las cuales reducen la pérdida de agua e incrementa la vida media del producto.

Las películas elaboradas a base de mezclas de quitosano con otros materiales, naturales o sintéticos, es un tema de interés en la búsqueda de nuevos materiales que combinen las características antimicrobianas del quitosano y las propiedades flexibles de los segundos. El empleo del quitosano como biomaterial permitirá ofrecer una alternativa al uso de materiales sintéticos, los cuales no son biodegradables y ocasionan graves problemas ambientales.

El quitosano de alto peso molecular presenta buenas propiedades para la formación de películas, debido a la formación de puentes de hidrógeno inter e intramoleculares. El

almidón se puede convertir en un material termoplástico en presencia de plastificantes como el glicerol bajo condiciones específicas. La mezcla de almidón-glicerol fue incorporada al quitosano, ya que una relación óptima de la mezcla quitosano-almidón da lugar a películas fuertes, estables y flexibles.

Asimismo, se incorporaron nanopartículas de dióxido de titanio al material polimérico maleable, a razón de que proporcione un reforzamiento en la cuestión antibacterial; ya que tiene una alta estabilidad, no es tóxico y con un costo de producción relativamente barato.

2. Fundamento Teórico y Sección Experimental

- Fundamento Teórico

Nanopartículas de TiO₂

El uso del TiO₂ como biocida fue demostrado por primera vez por Matsunaga (1985) [1]. Subsecuentemente, han existido varios reportes de desinfección de bacterias, virus y otros microorganismos. Recientemente, varios investigadores han estado examinando la interacción de microorganismos con películas delgadas biocidas de TiO₂ adicionadas a superficies sólidas [2-5].

Maness ha sugerido que el mecanismo por el cual la titania es capaz de eliminar bacterias por rompimiento de la membrana de la célula seguido de una per oxidación de los lípidos de la membrana por especies de oxígeno activo [6].

Esto fue respaldado por el trabajo de Sunada quien estudió la eliminación de la Escherichia Coli en películas delgadas de Cu/TiO₂ y demostró que primero se dañó la membrana externa y después la membrana del citoplasma y que estos procesos permitieron después la completa degradación de las células [7]. Amézaga-Madrid estudió la inactivación de Pseudomonas Aeruginosa y demostró el daño de la célula consistiendo en daño a la membrana y a la pared celular [8].

Propiedades biocidas de quitosano.

El quitosano, una β -1,4-d-glucosamina lineal es un compuesto biocompatible no tóxico principalmente obtenido por la deacetilación de la quitina, un compuesto estructural natural presente en los crustáceos. Existen diversos trabajos en la literatura que demuestran las propiedades biocidas inherentes de este polímero carbohidrato natural, en contra de un amplio rango de microorganismos tales como el filamentus fungi, levaduras y bacterias. Fernández Saiz y col. propusieron el quitosano como un biopolímero que presenta propiedades interesantes tales como excelente capacidad para formar películas y como una barrera de gas y aroma en condiciones secas que lo hace un material apropiado para el diseño de empaques de comida [9]. Todas las propiedades mencionadas anteriormente hacen el quitosano un buen candidato para diseñar tecnologías de empaque antimicrobial activo para mejorar la calidad, seguridad y extender la vida en almacenamiento de alimentos perecederos. Por esa razón, el quitosano tiene mucho interés para su investigación y se pueden encontrar numerosos trabajos en la literatura en lo que respecta a su capacidad biocida. Los estudios anteriores han remarcado que varias características tales

como el grado de acetilación, formación de película y condiciones de almacenaje, peso molecular o tipo y concentración del solvente orgánico empleado, determina la efectividad antibacterial del compuesto.

Además las bacterias en las diferentes etapas de crecimiento o una población microbiana inicial, también parecen ser factores cruciales en las pruebas de susceptibilidad, pero existe poca información con respecto a estos aspectos en particular. Por consiguiente, se necesita realizar más investigación, para optimizar el desempeño del quitosano, cuando es usado en alimentos y en aplicaciones en contacto con los alimentos e incluso en cuanto al entendimiento de los mecanismos biocidas específicos del biopolímero.

El quitosano es conocido por ser un material muy hidrofílico, con muy poca resistencia al agua, como resultado existen un número de estrategias que han sido usadas en la literatura tales como enlaces entrecruzados o el de mezclado con otro material más resistente al agua, para reducir su sensibilidad al agua.

Se sabe que el quitosano tiene una actividad microbiana en contra de cuatro cepas: *E. coli*, *P. aeruginosa*, *B. subtilis* and *S. aureus*. En este trabajo será enfocado a la eliminación de *Escherichia Coli*, debido a su gran campo de acción, en diversos medios de contacto con el ser humano.

El quitosano y sus derivados presentan actividad antimicrobiana frente a bacterias y hongos. La acción bactericida se debe a que:

- Desestabiliza las membranas celulares, provocando la pérdida del contenido celular.
- Inhibe la germinación de las esporas de hongos fitopatógenos.
- Afecta a su crecimiento, induciendo alteraciones morfológicas y ultraestructurales en las hifas.
- Provoca una reducción en la producción de toxinas de hongos patógenos vegetales [10].

Propiedades adquiridas por adición de almidón.

Sindhu y col. presentaron una investigación en donde se mostró una síntesis de una película de quitosano-almidón, donde las propiedades de hinchamiento de diferentes películas estudiadas en función del pH mostraron que la capacidad de absorción de las películas incrementó con el aumento de la concentración del almidón. Los análisis FTIR confirmaron que las interacciones en las películas de quitosano- almidón fueron presentadas entre los grupos hidroxilo del almidón y los grupos amino del quitosano y exhibieron un carácter amorfo. También encontraron que en la mezcla de quitosano-almidón, la estabilidad térmica aumentó con el incremento de concentración del almidón y la estabilidad del almidón y el polvo quitosano disminuyeron cuando se convirtieron en película [11].

Para la síntesis de las películas de quitosano-almidón se empleó quitosano marca comercial 85% deacetilado, almidón de arroz, glicerol 99% grado reactivo, hidróxido de Sodio 1 M y ácido acético al 2%(v,v).

Para las pruebas bacteriológicas se usó Agar EMB (eosina y azul de metileno) y material de manejo.

- Sección Experimental

Las soluciones quitosano (2%, p/v) fueron preparadas por dispersión en ácido acético y con agitación constante. Una vez que el quitosano se disolvió completamente, las soluciones acuosas de almidón de 1-3% (p/v) se prepararon por calentamiento, a una temperatura más alta que la de su gelatinización bajo agitación constante. Las soluciones fueron enfriadas aproximadamente a 25° C bajo agitación. Las películas quitosano-almidón se prepararon mezclando 40 ml de solución de quitosano a una solución de almidón con agitación constante. Se agregó glicerol al 25% (p/p) del peso sólido total en solución.

Posteriormente las mezclas fueron vertidas en recipientes de poliestireno a temperatura ambiente por 50 horas. Para la síntesis de las películas de quitosano-almidón con las nanopartículas de TiO₂, se manejaron 4 concentraciones (0.5-3%). Éstas se sometieron a agitación durante 24 horas y se vertieron en la solución de quitosano-almidón dejándolas reposar a temperatura ambiente de 4 a 5 días. Una vez obtenidas las películas, se procedió a realizar las pruebas biocida en dos cultivos con y sin la acción de luz UV y temperatura variable.

3. Resultados y Discusión

- Prueba Biocida

En los 4 experimentos de TiO₂ (0.5,1,2,3%) las muestras fueron sometidas a 2 diferentes condiciones de cultivo: 37° C en ausencia de luz UV y 37°C con luz UV. En las Figuras 1 y 2 se observó inhibición del crecimiento de E. Coli por debajo y encima de la película además de áreas libres de colonias de E. Coli alrededor del polímero.

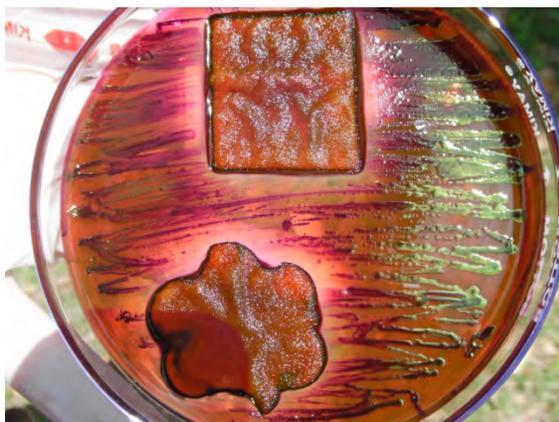


Fig. 1. Experimento en ausencia de luz, inhibición del crecimiento de E. Coli y producción de ácido debido a la fermentación de la lactosa causada por E. Coli.

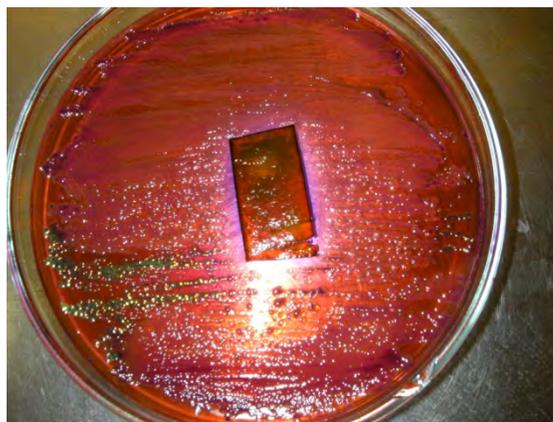


Fig. 2. Experimento en luz UV, inhibición del crecimiento de E. Coli, producción de ácido en casi todo el cultivo.

En los 4 experimentos de TiO_2 (0.5,1,2,3%) sometidos a 2 diferentes condiciones de cultivo: 25°C en ausencia de luz UV y 25°C con luz UV, se observó inhibición del crecimiento de *S. Cereviseae* por debajo y encima de la película, se observan áreas libres de colonias de *S. Cereviseae* alrededor del polímero (Figuras 3 y 4).



Fig. 3. *Saccharomyces Cereviseae* 2-1-0.5 TA



Fig. 4. *Saccharomyces Cereviseae* 2-1-0.5 UV

- FTIR

En las Figuras 5 y 6 se muestran los espectros de las películas variando la concentración de nanopartículas de TiO_2 . El pico característico del quitosano a 1643cm^{-1} y 1548cm^{-1} desplazado a mayor frecuencia, indicó que hubo interacción entre el NH_3^+ y los grupos hidroxilo del almidón. La aparición de banda a 656cm^{-1} reafirma la existencia del compuesto TiO_2 . La banda a 2852cm^{-1} es una característica del grupo $\text{TiO}_2\text{-OH}$ superficial.

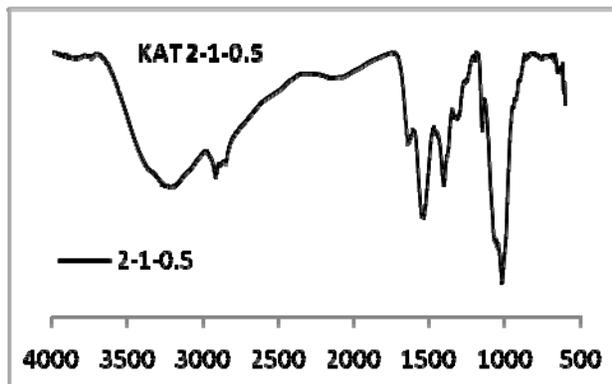


Fig. 5 Espectro Quitosano-Almidón - TiO_2 (2-1-0.5).

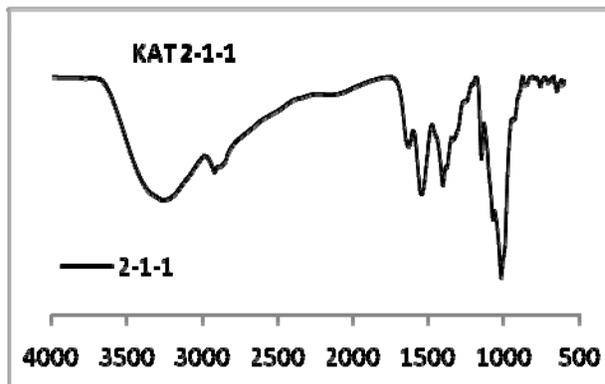


Fig. 6 Espectro Quitosano-Almidón - TiO_2 (2-1-1).

4. Conclusiones

El estudio biocida realizado a las muestras de polímero con *E. Coli* y *S. Cereviseae*, reveló una inhibición del crecimiento de microorganismos por debajo y encima de la película, así como también se encuentra un área libre de colonias de microorganismos alrededor del polímero, además se inhibió la fermentación de la lactosa en el caso de *E. Coli*. El estudio FTIR reveló el pico característico del quitosano a 1643cm^{-1} y 1548cm^{-1} cambiado a mayor frecuencia, indicando que hubo interacción entre el NH_3^+ y los grupos hidroxilo del almidón, los cuales mejoraron la compatibilidad entre ellos. La aparición de banda a 656cm^{-1} reafirma la existencia de compuesto TiO_2 . La banda de hidroxilo a 2852cm^{-1} es una característica del grupo $\text{TiO}_2\text{-OH}$ superficial. El significativo incremento de bandas centradas a 2920cm^{-1} y 2852cm^{-1} se le puede atribuir al incremento de TiO_2 .

Referencias

1. T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, and H. Wake, "Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders," *FEMS Microbiology Letters*, vol. 29, no. 1-2, pp. 211–214, 1985.
2. Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto, and A. Fujishima, "Photocatalytic bactericidal effect of TiO_2 thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect," *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, vol. 106, no. 1–3, pp. 51–56, 1997.
3. K. P. Kühn, I. F. Chaberny, K. Massholder, et al., "Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light," *Chemosphere*, vol. 53, no. 1, pp. 71–77, 2003.
4. J. C. Yu, W. Ho, J. Lin, H. Yip, and P. K. Wong, "Photocatalytic activity, antibacterial effect, and photoinduced hydrophilicity of TiO_2 films coated on a stainless steel substrate," *Environmental Science & Technology*, vol. 37, no. 10, pp. 2296–2301, 2003.
5. K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, and A. Fujishima, "Bactericidal and detoxification effects of TiO_2 thin film photocatalysts," *Environmental Science & Technology*, vol. 32, no. 5, pp. 726–728, 1998.
6. P.-C. Maness, S. Smolinski, D. M. Blake, Z. Huang, E. J. Wolfrum, and W. A. Jacoby, "Bactericidal activity of photocatalytic TiO_2 reaction: toward an understanding of its killing mechanism," *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 65, no. 9, pp. 4094–4098, 1999.
7. K. Sunada, T. Watanabe, and K. Hashimoto, "Bactericidal activity of copper-deposited TiO_2 thin film under weak UV light illumination," *Environmental Science & Technology*, vol. 37, no. 20, pp. 4785–4789, 2003.
8. P. Amézaga-Madrid, G. V. Nevárez-Moorillón, E. Orrantia-Borunda, and M. Miki-Yoshida, "Photoinduced bactericidal activity against *Pseudomonas aeruginosa* by TiO_2 based thin films," *FEMS Microbiology Letters*, vol. 211, no. 2, pp. 183–188, 2002.
9. P. Fernández-Saiz, J.M. Lagaron and M.J. Ocio "Optimization of the biocide properties of chitosan for its application in the design of active films of interest in the food area", 2008
10. EL- Refaie Kenawy, S.D. Worley, and Roy Broughton " The Chemistry and Applications of Antimicrobial Polymers: A State - of - the - Art Review " *Biomacromolecules*, vol.8, no. 5, pp.1376-1380,2007.
11. Sindhu Mathew, M. Brahmakumar, T. Emilia Abraham "Microstructural Imaging and Characterization of the Mechanical, Chemical, Thermal, and Swelling properties of starch-chitosan blend films" *Biopolymers*, p.177,2006.

"333" USO DE MICROEMULSIONES BICONTINUAS PARA LA SINTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA.

M. A. Pedroza Toscano, Departamentos de Ingeniería Química y Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara, México; M. Rabelero Velasco, Departamentos de Ingeniería Química y Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara; R. G. López Cámpo, Centro de Investigación en Química Aplicada; E. Mendizabal Mijares, alomendizabal@hotmail.com, Departamentos de Ingeniería Química y Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara; J. E. Puig Arévalo, Departamentos de Ingeniería Química y Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara.

Desde hace varios años las micelas de las microemulsiones inversas se han usado para efectuar reacciones de precipitación y obtener así nanopartículas inorgánicas. Entre éstas destacan las de metales como Cu, Pd, Rh, Ir, Au, y Pt y las de compuestos metálicos tales como $\text{Al}(\text{OH})_3$, Fe_3O_4 , TiO_2 , V_2O_5 , ZnO y ZrO_2 . En estos casos se solubilizan los precursores de las partículas en la fase acuosa de una microemulsión inversa, la cual se pone en contacto con otra microemulsión inversa que contiene en su fase acuosa el agente precipitante. La obtención de nanopartículas de plata está cobrando mucha importancia por su aplicación como agente antibacteriano. En este trabajo se prepararon microemulsiones bicontinuas utilizando la mezcla de bis(2-etil hexil) sulfosuccinato de sodio (AOT) y dodecil sulfato de sodio (SDS) como tensoactivos, tolueno como fase orgánica y solución de nitrato de plata (AgNO_3) como fase acuosa. Se variaron las concentraciones de surfactante y de nitrato de plata para determinar la zona donde se forman microemulsiones bicontinuas. Para la obtención de las nanopartículas de plata, se utilizó un exceso de una solución de NaBH_4 . Se determinó el tamaño de las partículas.

FUNCIONALIZACION DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MULTIPLE CON COLATO DE METILO

E. Rogel Hernández^{1,2}, G. Alonso Núñez², R. Somanathan³, G. Aguirre³, J.H. Espinoza Gómez¹, H. Tizado², E. Vélez López¹, M.A. Martínez López¹, J.P. Camarena^{1,2}

¹Universidad Autónoma de Baja California, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Ave. Calzada Tecnológico 14418 Mesa de Otay, Tijuana, B. C., México CP 22390 - eduardorogel60@uabc.edu.mx, hispinoza@uabc.edu.mx, ernestovelez@hotmail.com, manuel170862@uabc.mx, pcamarena@uabc.edu.mx; ²Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM - galonso@cyn.unam.mx, tizado@cyn.unam.mx; ³Centro de Graduados e Investigación del Instituto Tecnológico de Tijuana - lasvid777@yahoo.com.mx, somanatha@sundown.sdsu.edu

Resumen

Desde su descubrimiento en 1991, los nanotubos de carbono (CNTs) han atraído significativamente la atención de los científicos. Los nanotubos de pared simple (SWCNTs) o de pared múltiple (MWCNTs), poseen una interesante combinación de propiedades tales como: estructura, dimensión, resistencia, estabilidad química y propiedades eléctricas y mecánicas. En base a estas propiedades se ha encontrado una gama de aplicaciones, como son: reconocimiento biomolecular, composites poliméricos, puntas para microscopios de barrido, transistores, almacenamiento de hidrógeno y soporte para catalizadores metálicos. La funcionalización de CNTs, la literatura reporta diferentes métodos, destacándose la oxidación, empleando ácido nítrico y sulfúrico, entre otros, para la formación del grupo carboxilo; grupo funcional versátil sobre el cual se pueden realizar esterificaciones, amidaciones, etc. En el presente trabajo se muestra la funcionalización de MWCNT por medio de una cicloadición [3+2] empleando diazoacetato de ter-butilo, posteriormente la saponificación del grupo ter-butilo, para la obtención del grupo ácido carboxílico, seguido de una esterificación para la adición de colato de metilo. La caracterización de los productos se realizó por medio de FT-IR, TEM y espectrometría de masas.

Introducción

La funcionalización de los nanotubos ha sido de gran interés en la ciencia de la nanotecnología, después de su descubrimiento por Iijima en 1991¹, debido a las propiedades físicas y químicas que adquieren, motivo por el cual se buscan mecanismos más eficientes que permitan la incorporación de grupos bajo condiciones no extremas y que aumente su solubilidad².

Uno de los métodos mas utilizados, para la funcionalización de los NTC's, es la oxidación con ácidos fuertes, como son el ácido nítrico, la mezcla sulfunítrica, agua oxigenada, entre otros, desafortunadamente estas metodologías solo funcionalizan los extremos de los NTC's o en los defectos del mismo y, además causan daños al nanotubo³. Por lo que, se ha implementado otras técnicas de funcionalización, como son carbenos, nítrenos⁴ y ahora con compuestos diazo, que se destacan por tener un mayor grado de funcionalización, a lo largo de la pared de los NTC's y sin causarle daños al NTC. Por otro lado, se ha encontrado que el colato de metilo es un buen anfitrión de cationes. Este tipo de fenómeno es importante para el químico, por dos razones importantes, una es para diseñar reactivos nuevos y mejores; y luego, por razones teóricas, para comprender mejor un amplio intervalo de interacciones (anfitrión-huésped). En este trabajo de investigación se muestra la funcionalización de nanotubos de carbono por medio de una cicloadición⁵ [3+2] con diazoacetato de tert-butilo⁶, posteriormente se saponificó, generándose el grupo ácido carboxílico, seguido de una esterificación para la adición de colato de metilo. El objetivo final es fijarlos en una membrana (como soporte de los nanotubos) y determinar su capacidad sensorial de iones metálicos.

Sección Experimental

Cicloaddición de MWCNT con diazoacetato de tert-butilo.

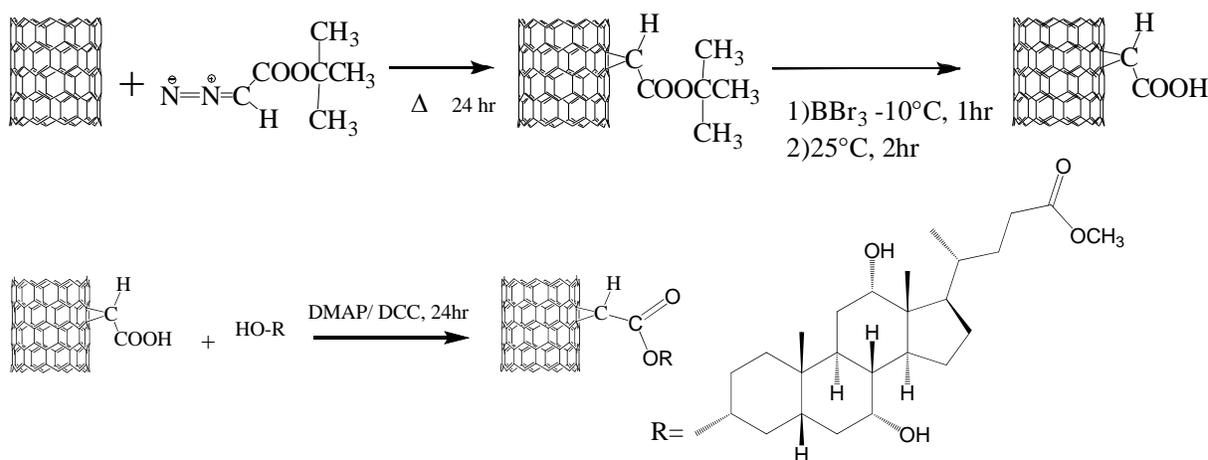
En un matraz bola de 100 ml, provisto de agitador magnético, se adicionó 20 ml de tolueno anhidro y 0.010 g de MWCNTs, enseguida se adicionó 50 μ l de diazoacetato de tert-butilo a la mezcla de reacción y se reflujoó por 24 horas. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se filtró a presión reducida, empleando una membrana de teflón (PTFE), tamaño de poro de 0.45 μ m y se realizaron dos lavados de 10 ml de tolueno, cada uno. Por último, el producto se dejó secar a 60 °C por 24 horas.

Saponificación del grupo tert-butilo.

En un matraz bola de 100 ml provisto con agitador magnético, se adicionaron 50 ml de diclorometano y 0.010 g de MWCNT-Éster, de la reacción anterior. La mezcla se colocó en baño de hielo a -10 °C. Enseguida se adicionó 10 ml de tribromuro de boro 1 M, se dejó reaccionar por 1 hora, posteriormente se retiró el baño de hielo y la reacción continuó a temperatura ambiente por un periodo de 2 horas. Transcurrido este tiempo, se adicionó 20 ml de agua desionizada y el producto se filtró a presión reducida, empleando una membrana PTFE, se realizaron dos lavados de 20 ml con agua desionizada, cada uno, y el producto obtenido se dejó secar en la estufa a 60°C, a presión reducida durante 24 horas.

Adición de colato de metilo.

En un matraz bola de 50 ml de una boca, provisto con agitador magnético, se adicionaron 30 ml de diclorometano, 0.030 g de MWCNT saponificado, 0.033 g de 4-(N,N-dimetilamino) piridina (DMAP) y 0.05859 g de diciclohexilcarbodiimido (DCC), con agitación constante y temperatura ambiente. Después de 10 min. se adicionó 0.12g de colato de metilo y se dejó reaccionar por un periodo de tres días. Finalmente el producto obtenido se filtró a presión reducida, utilizando una membrana de teflón de tamaño de poro de 0.45 μ m y se realizaron lavados con 50 ml de diclorometano, el producto obtenido se dejó secar en la estufa a 60 °C durante 24 h.



Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra el FT-IR para los MWCNT después de la reacción de cicloadición [3+2], mostrando dos señales importantes a 2918 cm^{-1} y 1738 cm^{-1} que corresponden al enlace C-H alifático del grupo tert-butilo y al enlace C=O del grupo carbonilo respectivamente, la Figura 2 se muestra el FT-IR de los MWCNT después de la saponificación, en la cual se observa una banda ancha a 3368 cm^{-1} y un pico a 1745 cm^{-1} que corresponden a las bandas de estiramiento de los enlaces O-H y C=O del grupo carboxilo, respectivamente.

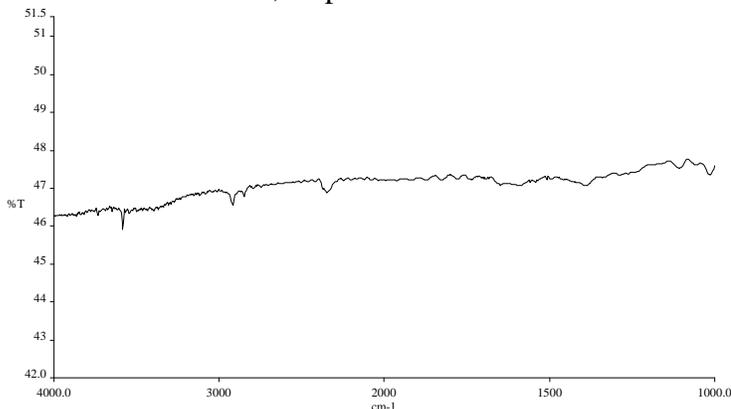


Figura 1. FT-IR de MWCNT-cicloadición.

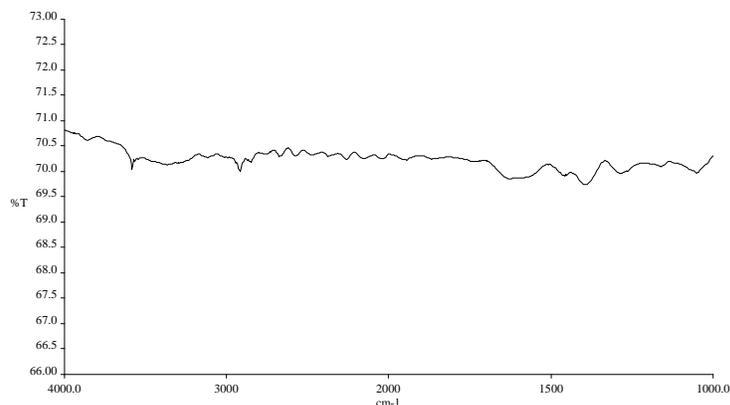


Figura 2. FT-IR de MWCNT-saponificado

La Figura 3 muestra una imagen de SEM de campo oscuro donde se puede observar puntos luminosos a lo largo de toda la pared del MWCNT, que corresponden a los grupos tert-butilo, resultado de la reacción de cicloadición [3+2]. La Figura 4 muestra una imagen de SEM de los MWCNT-colato de metilo. En ella se observan líneas blancas que corresponden a la adición del colato de metilo.

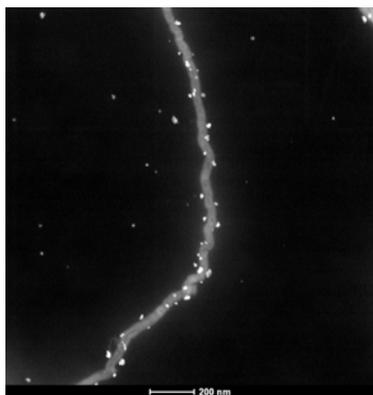


Figura 3. SEM de MWCNT-Ester campo oscuro.

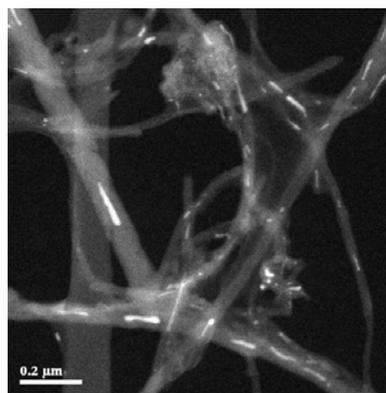


Figura 4. SEM de MWCNT-Ester-Colato de metiolo campo oscuro.

Conclusiones

De los resultados obtenidos en los análisis de FT-IR, se logró la funcionalización de los MWCNT por medio de la reacción de cicloadición [3+2] empleando diazoacetato de tert-butilo, así como la saponificación del grupo tert-butilo con la obtención del grupo carboxilo. Las imágenes de SEM nos confirmaron la alta funcionalización de los NTC, comparado con los métodos de funcionalización por oxidación, con la mezcla sulfonítrica, ya reportados. Además, podemos ver que también se logró la adición del colato de metilo a los MWCNT, ya que se observan líneas alargadas, que las asignamos al colato de metilo.

Agradecimientos

Se agradece a la participación de los técnicos: I. Gradilla, W. Antúnez, C. Órnelas. Así como a la Universidad Autónoma de Baja California (UABC) por su apoyo al proyecto 3864 y al proyecto PAPIIT IN102509-3.

Referencias

1. S. Iijima. *Nature* 1991, 3547, 56.
2. Y. P. Sun; K. Fu, Y. Lin; W. Huang *Acc. Chem. Res.* 2002, 35, 1096.
3. K. Balasubramanian; M. Burghard *Small* 2005, 1, 2, 180.
4. D. Tasis; N. Tagmatarchis; A. Bianco; M. Prato *Chem. Rev.* 2006, 106, 1105.
5. L. Isaacs; A. Wehrsig; F. Diederich *Helvetica Chimica Acta* 76, 1993.
6. A. Hirsch; M. Brettreich; *Fullerenes: Chemistry and Reactions*; Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Federal Republic of Germany, 2005.

"267" EFECTO DEL INJERTO DE QUERATINA EN LAS PROPIEDADES MECANICAS DE NANOCOMPOSITOS DE RESINA EPOXICA REFORZADOS CON NANOTUBOS DE CARBONO.

Marisol Cortes-Alegria, m_calegria@yahoo.com.mx, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, México; Carlos Velasco-Santos, cylaura@yahoo.com, Departamento de Metal-Mecánica, Instituto Tecnológico de Querétaro; Gonzalo Martínez-Barrera, gonzomartinez02@yahoo.com.mx, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México; Ana Laura Martínez-Hernández, analaura@fata.unam.mx, Departamento de Metal-Mecánica, Instituto Tecnológico de Querétaro; Víctor Manuel Castaño, castano@fata.unam.mx, Centro de Física Aplicada Y Tecnología Avanzada, UNAM.

El desarrollo de nanocompositos reforzados con nanotubos de carbono ha avanzado a pasos agigantados en la última década, las publicaciones han mostrado que los nanotubos cambian de manera significativa las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de polímeros reforzados. En esta área, la modificación química ha permitido que los nanotubos sean dispersados de manera más adecuada en diferentes matrices poliméricas. No obstante lo anterior los estudios que consideran funcionalizaciones químicas cuantificadas en estos materiales están prácticamente en sus inicios. Aunado a esto existen diferentes fuentes de polímeros naturales que pueden funcionalizar mediante injerto a los nanotubos de carbono. De esta manera, en este trabajo presentamos el desarrollo de nanocompositos de matriz epóxica reforzados con nanotubos de carbono de pared múltiple injertados con queratina extraída de pluma de ave. Los injertos fueron desarrollados a diferentes condiciones de reacción donde la cantidad de queratina es determinada siguiendo el método de Lowry. Los compositos fueron desarrollados con tres diferentes cantidades de injerto para observar su efecto en las propiedades mecánicas del polímero reforzado. Los nanocompositos fueron caracterizados por Espectroscopias Raman e Infrarroja: las propiedades mecánicas fueron evaluadas por tracción y analizada la zona de interfase mediante Microscopia Electrónica de Barrido. Los resultados muestran que la cantidad de injerto de queratina en los nanotubos es un factor determinante en las propiedades mecánicas de estos nanocompositos, asimismo presenta la evidencia de que polímeros naturales con propiedades de adhesión tales como la queratina contribuyen a mejorar la interfase de este tipo de nanocompositos de manera significativa.

COMPOSITOS DE RESINA EPOXICA MODIFICADOS CON CARBONO FUNCIONALIZADO: MICRO Y NANO REFUERZOS.

J. Sequera¹, H. de Alva¹, A.L. Martinez-Hernandez^{2,3}, C. Velasco-Santos^{2,3}.

¹División de Estudios de Posgrado e Investigación (ITCM), Juventino Rosas No.206, Col.Los Mangos C.P.89440. Cd. Madero Tamaulipas, México- javier_sequera_11@hotmail.com, hde_alva@hotmail.com; ²Departamento de Metal Mecánica Instituto Tecnológico de Querétaro; ³Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (UNAM)- cylaura@yahoo.com.

Los nanotubos de carbono tienen un protagonismo interesante en la rama de los materiales compuestos debido a resultados elevados en propiedades mecánicas y eléctricas que estos presentan. Sin embargo, su costo de producción aún es alto, no obstante los nanotubos de carbono multipared producidos por CVD, son una buena opción. De aquí el interés de emplear y caracterizar este tipo de materiales, en bajas concentraciones. El presente artículo pretende encontrar un composito de matriz epóxica de bisfenol A, que sea reforzado con bajas concentraciones de nanotubos de carbono y microfibras de carbono (150 μm), y medir las propiedades mecánicas. Se busca aminorar la baja dispersión mediante la funcionalización de las cargas. Tanto los nanotubos como la fibra se oxidaron químicamente en una mezcla de ácidos $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, 3:1 molar durante 2 horas a 85-90 °C. La oxidación fue observada mediante FTIR identificando los enlaces característicos de grupos carboxílicos. A los compositos se les realizaron pruebas mecánicas de tensión en máquina universal para comprobar su mejora en propiedades físico mecánicas, así como SEM. El módulo elástico de la resina, fue incrementado en un 57%, con la mayor carga de fibra de carbono, las cargas altas de nanotubos sin modificar, incrementaron el esfuerzo a la tensión en un 4%, la oxidación de los nanotubos produjo un material más tenaz, así como una mejor dispersión de los mismos. El mejor material se obtuvo con un contenido de 10% peso de microfibra de carbono y 0.5% peso de nanotubos de carbono oxidados, respectivamente.

Introducción.

El conocimiento de la estructura tubular del carbón en su tamaño nanométrico ha despertado el interés de la comunidad científica [2-4] generando una marcada tendencia en países que buscan un desarrollo tecnológico sustentable. Muchas publicaciones reportan como al introducir los nanotubos de carbono (CNT), como parte de la estructura de un composito, son mejoradas sus propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas [3,4].

Debido a la baja dispersión de los nanotubos de carbono presentada en la matriz, se ha buscado una mejor interacción interfacial entre la matriz y las cargas mediante métodos que ataquen la superficie de los nanotubos de carbono [2,6,7]. En la funcionalización química, varios grupos funcionales son generados por el ataque ácido en las paredes y partes finales de los nanotubos promoviendo la formación de grupos carboxílicos [4]. Otra acción aplicada para obtener un material de mejores propiedades es un cambio en la escala de los refuerzos, generando un composito híbrido [5], en este caso, se tratará de un micro/nano-composito híbrido, midiendo sus efectos al aplicar diferentes niveles de cargas (0; 0.1 y 0.5 % peso para los nanotubos y 0; 5 y 10 % peso para la microfibra) y su efecto al no estar modificadas químicamente. Muchos investigadores creen que la introducción de nanotubos de carbono en resinas epóxicas producirá la siguiente generación de materiales compositos poliméricos de alto desempeño.

Sección Experimental

La resina epóxica empleada como matriz en el composito fue diglicidil-éter de bisfenol A de Sigma-Aldrich (CAS 1675-54-3), empleando como agente de curado di-amino-difenilmetano de la misma compañía (CAS 101-77-9), los nanotubos de carbono multipared (MWCNT) fueron comprados a la empresa Sunnano del tipo multipared producidos por CVD, con un diámetro promedio de 20 nm, la microfibrilla de carbono (mCF), cuyo precursor es el poliácridonitrilo (PAN), es producida por la compañía Asbury carbons (AGM-99), de diámetro aproximado de 7-9 micrones, molidas a un tamaño de 150 micrones.

Oxidación ácida $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$.

Tanto los MWCNT como la mCF, se sometieron, por separado, a un proceso de funcionalización mediante un reflujo de una mezcla de ácidos nítrico (70%) y sulfúrico (99.2%) en una relación molar 3:1, a una temperatura de 85-90 °C, durante 2 horas. La relación de mezcla de ácidos fue de 40 mg/ml [8]. La solución después fue lavada con agua desionizada hasta obtener el pH del agua; filtrándose posteriormente en un embudo de 0.45 μm de tamaño de poro, para después ser llevados a un calentamiento en la estufa por un día a 60-80 °C. La caracterización de los MWCNT oxidados (O-MWCNT) y la microfibrilla oxidada (O-mCF) se llevó a cabo mediante FTIR en un equipo de la marca Perkin Elmer modelo *spectrum one*, en pastillas de KBr en el rango de 4000-400 cm^{-1} , en el caso de los nanotubos de carbono se tomaron imágenes en un microscopio electrónico de transmisión ZEISS EM 10C.

Preparación del composito.

La preparación del composito requirió de la elaboración de un molde de aluminio con las medidas correspondientes a la norma ASTM D 638 para las pruebas mecánicas de tensión, así como de la caracterización microscópica de la ruptura del composito mediante SEM en un equipo JEOL JSM-6060 LV. El proceso consistió en la incorporación de las cargas (MWCNT, O-MWCNT, mCF y O-mCF) con valores de 0; 0.1 y 0.5 para nanotubo y 0; 5 y 10, todos en por ciento peso. La relación de agente de curado a resina empleado fue de 0.26:1 molar, tomando como referencia el contenido epóxico de la resina [9]. Después de la dispersión de las cargas en la resina, se agregó el agente entrecruzante a una temperatura de reacción de 85-90 °C, durante 15 min, para su posterior proceso de curado a 130-145 °C durante 1 hora. Las pruebas de tensión se llevaron a cabo en un equipo de la marca Zwick/Roell Z005.

Resultados y Discusión

a) Análisis de oxidación de Carbono.

El espectro infrarrojo de la oxidación de las muestras de nanotubos de carbono, muestra la presencia de enlaces carboxílicos, debido a la confirmación de los enlaces carbonilos (C=O) a los 1726 cm^{-1} , el pico a 1791 cm^{-1} corresponde a enlaces anhídridos presentes entre dos o más nanotubos oxidados, esta observación se comprueba con la aparición del pico a 1136 cm^{-1} en la región de las huellas dactilares de este tipo de enlace que suelen generarse durante el proceso de lavado y secado [10,11]; la presencia de carboxilatos se

observa con los picos a 1506 y 1401 cm^{-1} , además las flexiones del enlace C-O-H se comprueba con los picos a 1148 y 966 cm^{-1} , el pico a 1295 cm^{-1} representa el estiramiento C-O. La figura 2 muestra a los nanotubos de carbono oxidados con una apariencia “borrosa” en las paredes, así como menos aglomeración entre ellos, después de ser sometidos a la oxidación (Fig. 2B) la disminución de carbón amorfo indicaría una purificación por parte del tratamiento ácido, en donde pudieran estarse formando los enlaces carboxílicos y aperturas de cadena (Fig. 2A).

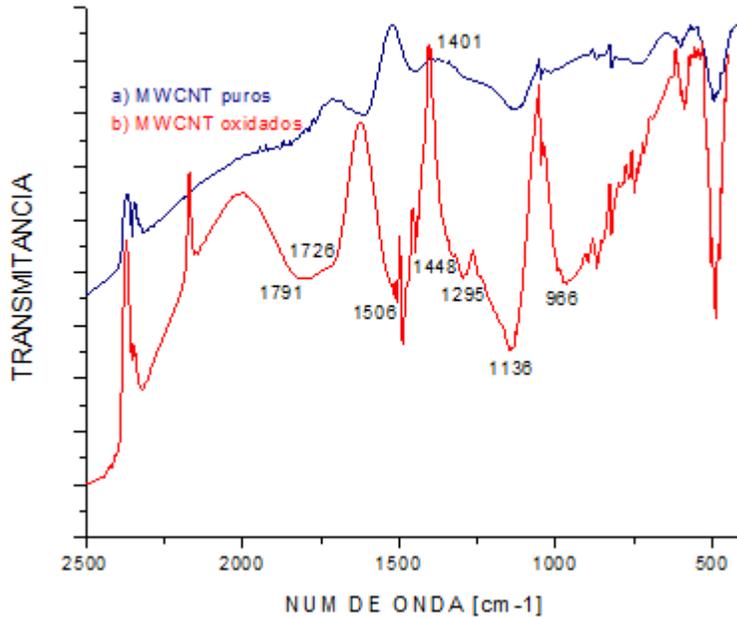


Figura 1. Espectro FTIR de las muestras de nanotubos sin oxidar (a) y después del proceso de oxidación (b)

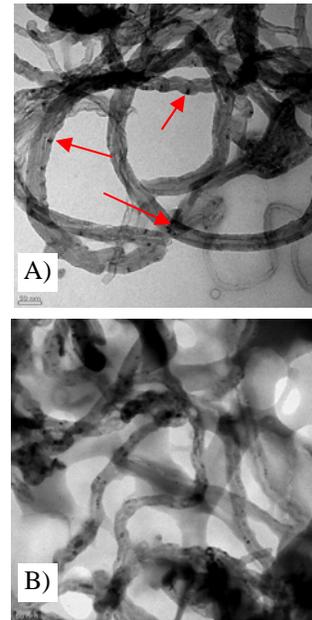


Figura 2. Micrografías TEM de nanotubos sin oxidar (A) y oxidados (B).

b) Caracterización de composites epóxicos.

La tabla 1 resume los resultados de las pruebas de tensión; comparando los valores del módulo elástico, se aprecia como al aumentar las cantidades de nanotubos éste tienden a bajar, el módulo es mejorado principalmente por las cargas micrométricas (mCF), sin

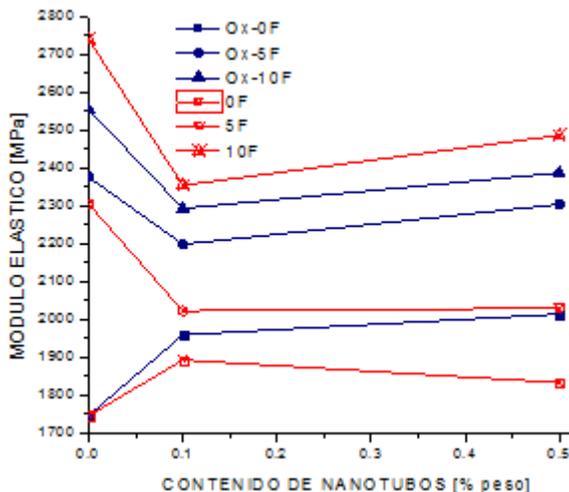


Figura 3. Comportamiento del módulo elástico en composites con distinto el contenido de CNT.

Tabla 1. Resultados de pruebas mecánicas de tensión.

Nombre	M Elástico [MPa]	σ Cedencia [MPa]	σ Tensión [MPa]	Tenacidad ^a [J/m ³]
Ox-10F0.5NT	2386.503	81.447	82.330	2014590
Ox-5F0.5NT	2303.055	64.450	69.545	1389460
Ox-5F0.1NT	2197.355	62.740	68.820	1412780
Ox-10F0.1NT	2292.407	57.887	68.033	1347720
Ox-5F	2375.193	74.440	80.370	1761850
Ox-10F	2553.517	67.303	78.473	1497760
Ox-0.5NT	2013.190	68.250	75.560	2236600
Ox-0.1NT	1958.170	65.780	72.357	1861120
5F0.5NT	2028.950	70.360	77.383	2093350
10F0.5NT	2486.047	72.583	80.300	1669680
0.5NT	1832.040	72.995	75.025	2072500
5F0.1NT	2021.460	59.137	65.783	1367550
10F0.1NT	2353.774	67.550	76.907	1564080
0.1NT	1891.867	70.387	74.913	2052280
5F	2303.317	66.050	72.430	1485590
10F	2738.733	59.963	71.403	1199040
BCO	1745.097	65.230	72.243	2070890

embargo con la adición de cargas nanométricas mejora la calidad elástica del material permitiendo valores de deformación mayores, aún con muy bajas cargas de MWCNTs. Ayudando a que el material pueda absorber mayor energía.

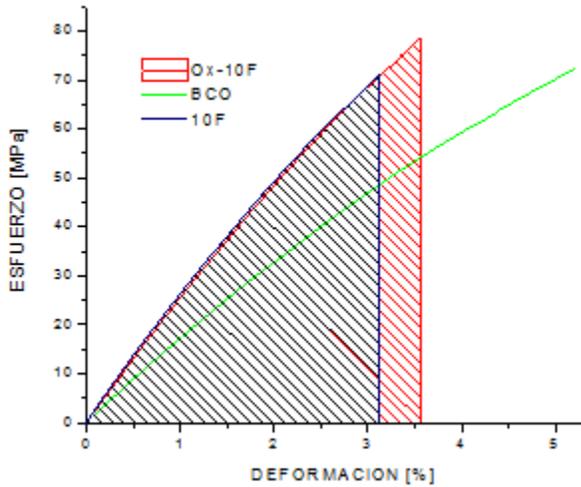


Figura 4. Esfuerzo Vs deformación de Composito con 10% peso de fibra oxidada (Ox-10F), y sin oxidar (10F), comparando la tenacidad.

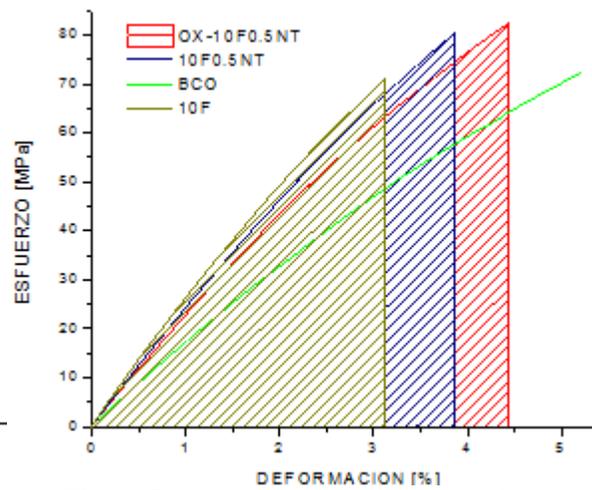


Figura 5. Compositos con 10% peso de fibra sin oxidar (10F), y las mezclas con 0.5 % de Nanotubos oxidados (Ox-10F0.5NT y sin oxidar (10F0.5NT)

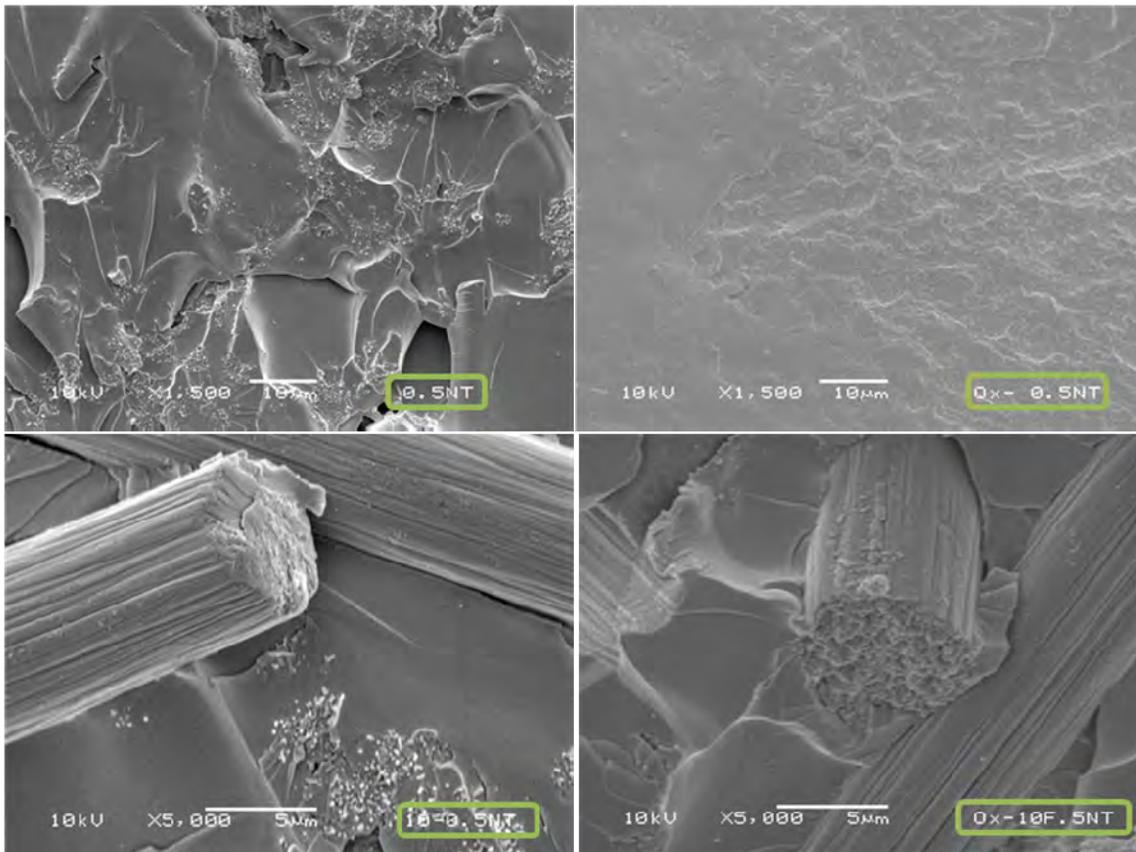


Figura 6. Comparación de dispersión y patrón de ruptura a la tensión en las muestras oxidadas (Ox-0.5NT, Ox-10F.5NT) y no oxidadas (0.5NT, 10-0.5NT).

En la figura 4 es comparada la oxidación a la fibra y como este proceso aumentó la tenacidad y su esfuerzo a la tensión, sin embargo el comportamiento mejoró al agregar los nanotubos oxidados, ver figura 5.

En la figura 6 se observa como la oxidación mejoró la dispersión de las cargas, reflejando un patrón de ruptura más ordenado, que relacionado con el aumento en la tenacidad describe un aumento en la fuerza de enlace interfacial entre las cargas y la matriz [12].

Conclusiones

La microfibrilla de carbono aumentó el módulo elástico en un 57%, mejorando el esfuerzo a la tensión cuando ésta fue sometida a un proceso de oxidación. Los nanotubos de carbono en las bajas cargas empleadas no beneficiaron mucho la resina, sin embargo al ser combinados con la microfibrilla de carbono, el esfuerzo y la tenacidad del material mejoraron notablemente. Los composites en que sus refuerzos tanto micro y nanométricos sufrieron una oxidación mejoraron su dispersión cambiando los patrones de ruptura en las pruebas de tensión, reflejando el aumento de fuerza interfacial. El mejor material encontrado es el que tiene 10% peso de microfibrilla de carbono y 0.5% peso de nanotubos, ambos oxidados.

Agradecimientos

Agradecimientos a CONACYT por la beca otorgada con el número 20221.

Referencias.

1. Iijima S. *Nature*, 1991, 56, 354.
2. Velasco-Santos C.; Martínez-Hernández A. L.; Fisher F.; Rouff R.; Castaño V. M.; *Chem. Mater.* 2003, 15, 4470
3. Thostenson E.T.; Chunyu Li.; Tsu-Wei Chou. *Comp. science and tech.* 2005, 65, 491
4. Velasco-Santos C.; Martínez-Hernández A. L.; Castaño V. M. in *Focus on Nanotube Research*, Delores A. M, Nova Science Publishers, 2006; 97-126
5. E. T. Thostenson; W.Z. Li; D. Z. Wang; Z.F. Ren; T.W. Chow; *Journal of App. Physics.* 2002, 91, 6034.
6. Liu J; Rinzler A. G; Dai H.; Hafner J. H.; Bradley R. K.; Boul P. J.; *Science.* 1998, 280, 1253.
7. Zhang J.; Zou H. L.; Qing Q.; Yang Y. L; Li Q. W.; Liu Z. F.; *Journal Phys Chem B.* 2003, 107, 3712.
8. Wei Chen; Hongbin Lu; Steven R. Nutt, *Comp. science and tech*, 2008, 68, 2535.
9. Ha. Q. Pham.; Maurice J. Marks; *Epoxy Resins*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; John Wiley & Sons, Inc.; Vol. 10, 347-461.
10. M. S. P. Shaffer; X. Fan; A. H. Windle; *Carbon*; 1998, 36, 1603.
11. B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 2004.
12. Kim, Jang-Kyo; Yiu-Wing, *Engineered interfaces in fiber reinforced composites*, Elsevier Science Ltd, Oxford, 1998.

NANOCOMPUESTO EPÓXICOS HÍBRIDOS: MONITOREO DE LA REACCIÓN DE CURADO MEDIANTE ANÁLISIS DINAMOMECÁNICO Y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

M. Arellano, J. A. Torres-Avalos, A. González-Franco, A. González-Alvarez

¹*Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán 1451, C.P. 44430 Guadalajara, Jalisco. México. marellan@cencar.udg.mx*

Resumen - Sistemas termofijos modificados son la base de muchas aplicaciones comerciales: adhesivos y materiales compuestos. Varios enfoques han sido empleados para mejorar la resistencia al impacto de sistemas epóxicos, los cuales incluyen el uso de elastómeros, polímeros termoplásticos y nanoarcillas. Las propiedades mecánicas de estos nanocompuestos híbridos dependen de la morfología, la densidad de entrecruzamiento y el grado de exfoliación. En este trabajo, se realiza el estudio del efecto del tratamiento de la arcilla sobre la reacción de curado de un nanocompuesto basado en una mezcla termofijo epóxico-polisulfona. La reacción de curado fue monitoreada por análisis dinámomecánico y calorimetría diferencial de barrido. Tres arcillas comerciales fueron utilizadas, una sin tratamiento (Cloisite Na⁺) y dos arcillas con tratamiento orgánico basado en sales de alquil amonio (Nanomer I.30E and Cloisite 15A).

Introducción

Las resinas epóxicas forman polímeros altamente entrecruzados, rígidos, y presentan una resistencia alta a solventes. Estas propiedades hacen atractivas a las resinas epóxicas a un amplio mercado en las industrias de empaques, aeroespacial, de construcción, etc. Sin embargo, pese a sus excelentes cualidades, sus aplicaciones se ven fuertemente limitadas por su poca resistencia al impacto y a la propagación de fracturas. Con el fin de mejorar las propiedades de estos materiales se ha propuesto reforzar usando arcillas (por ejemplo la montmorillonita, MMT)¹⁻³, caucho y/o termoplásticos⁴. En cuanto a materiales reforzados con arcilla, los mejores resultados son logrados cuando se alcanza la exfoliación de la misma^{2-3,5-6}. Para lograr mayor exfoliación de la arcilla, ésta es sometida a un tratamiento orgánico, donde los iones Na⁺ de las galerías son intercambiados por iones alquilamonio. La longitud de la cadena alquilo y naturaleza del ión alquilamonio afecta enormemente el grado de intercalación, la exfoliación y consecuentemente las propiedades del material². Ha sido reportado que la temperatura de curado⁷ y la cantidad de montmorillonita en el compuesto⁸ afectan directamente el grado de exfoliación. Por otro lado, se han reportado mejoras en la tenacidad cuando se utiliza un termoplástico disperso en la matriz termofija, estos sistemas son preparados por un proceso conocido como separación de fases inducida por la reacción química⁴.

Recientemente se ha comenzado con el uso de estos enfoques de reforzamiento en forma conjunta. Los sistemas termofijos epóxico/MMT/termoplástico son llamados también *nanocompuestos híbridos* y para estos sistemas se han logrado obtener notables mejoras en la resistencia al impacto y a la torsión⁹. La termodinámica y la cinética de la separación de fases inducida por la reacción se ven fuertemente afectadas, por lo que los sistemas que contienen una arcilla modificada orgánicamente presentan mayor tendencia a la separación de fases y, por lo tanto, la morfología final muestra cambios¹⁰

El objetivo de este trabajo se centra en analizar el efecto del tratamiento orgánico aplicado a la montmorillonita sobre el proceso de curado y la separación de fases del sistema termofijo epóxico/polisulfona/montmorillonita.

Sección Experimental

En este trabajo se empleó diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), resina líquida viscosa, con un peso epóxico equivalente de 185-192 g/ee (377 g/mol), comercializado con el nombre EPON 828 (Polysciences, Inc.). El agente de curado seleccionado fue el 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS) éste es un polvo granulado ligeramente amarillento con peso molecular de 248.3 g/mol (Sigma-Aldrich, Inc). El termoplástico usado en el sistema es la Polisulfona (PSF) con un peso molecular promedio en número de este polímero es de 26,000 g/mol, posee una Tg de 190°C (Sigma-Aldrich, Inc). La montmorillonita, arcilla inorgánica reforzante, se usaron: (1) MMT sin tratamiento provista por Southern Clay Products bajo el nombre de Cloisite Na⁺ (CNa⁺), (2) arcilla modificada con cloruro de dimetil di-ácido graso hidrogenado amina provista por Southern Clay Products con el nombre Cloisite 15A (C15A) y (3) Nanomer I.30E (NI30E) modificada con cloruro de octadecil amina suministrada por Nanocor Inc.

La preparación de muestras para la experimentación fue hecha a partir de la combinación del DGEBA, con 0 o 15 phr (partes por 100, partes de resina) de PSF y 0, 1 o 2.5 phr de cada una de las arcillas seleccionadas. Todos los sistemas fueron entrecruzados con 32.4 phr de DDS que es el equivalente estequiométrico para el DGEBA. En la preparación de las muestras, el DGEBA, la PSF y la MMT fueron desecados en una estufa de vacío a 80°C y -24 in de Hg por 24 horas. Además, en las mezclas que contienen PSF, fue necesario disolver este polímero, previamente, en diclorometano antes de mezclarlo con la resina. La diamina se disolvió en el sistema 135°C.

El seguimiento de reacción isotérmica por calorimetría se llevó a cabo en un calorímetro de la marca TA Instruments modelo Q100. Las muestras (8-12 mg) fueron sometidas a dos barridos desde 30 a 330°C a una velocidad de 10°C/minuto, el primero para medir el calor de reacción y el segundo para obtener la Tg. Para el monitoreo de la reacción se empleó un analizador dinamomecánico de la marca TA Instruments modelo DMA Q800. Para llevar a cabo los experimentos se utilizó 0.5 g de la mezcla reactiva soportados, con geometría tipo sándwich (17.5 mm por 10 mm), en una malla de fibra de vidrio comercial. Los experimentos fueron realizados isotérmicamente a 180°C, con 1.5% de deformación y frecuencia de 15 Hz.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se presentan los termogramas no isotérmicos obtenidos para los sistemas DGEBA/DDS con 2.5 phr de MMT en comparación con el sistema sin arcilla. En los termogramas se puede observar un efecto catalítico de la arcilla NI30E, con un inicio de la reacción a temperatura mas baja (~148°C) comparado con el sistema sin arcilla (~180°C). Conjuntamente, el termograma presenta dos picos lo que es evidencia de que se están llevando a cabo otras reacciones además de la reacción entre los grupos epóxicos y los hidrógenos amino. Por otro lado, para las otras dos arcillas no tienen algún efecto sobre el curado. En los nanocompuestos híbridos se observa que la adición de la PSF disminuye el efecto catalítico de la arcilla, el inicio de la reacción se presenta a una temperatura de 170°C, ligeramente menor que el sistema sin arcilla y los picos son menos notorios (figura

2). Finalmente, se encontró que la temperatura de transición (T_g) vítrea de los nanocompuestos preparados con la arcilla NI30E tienen una $T_g = 157-165^\circ\text{C}$, la cual es 30 a 40°C menor que el valor de los otros sistemas $T_g = 195-198^\circ\text{C}$, lo que indica que una de las reacciones posibles que está ocurriendo es la homopolimerización del DGEBA, lo que conlleva a obtener materiales con una red de densidad menor de entrecruzamiento.

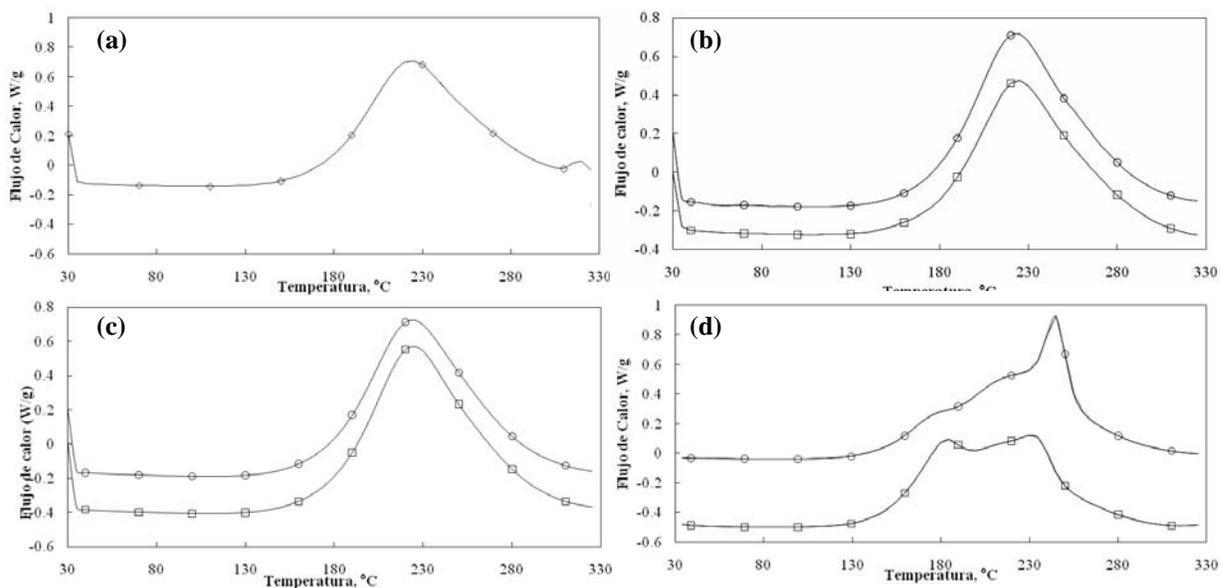


Figura 1. Termograma de los sistemas DGEBA-DDS: (a) sin arcilla, (b) CNa^+ , (c) C15A y (d) NI30E. (\square) 1 phr y (\circ) 2.5 phr.

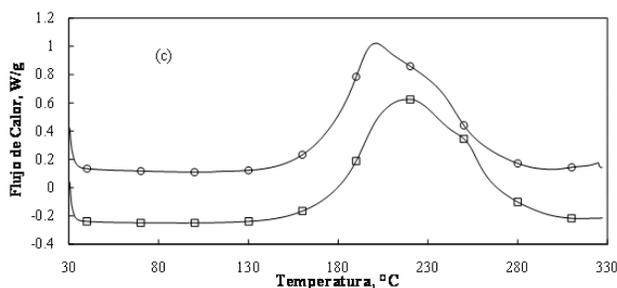


Figura 2. Termograma de los sistemas DGEBA-DDS/15phr PSF: (\square) 1 y (\circ) 2.5 phr NI30E.

En la Figura 3 se presentan las evoluciones con el tiempo del curado isotérmico de los módulos elástico y viscoso, es importante mencionar que, dado que se usó una malla de fibra de vidrio como soporte de los sistemas reactivos, los valores de los módulos reportados pueden ser afectados que la malla utilizada presenta defectos, por lo tanto los valores de los módulos son solo aproximados. En la Tabla 1 se pueden observar los tiempos de separación de fases (t_{sf}), los tiempos de gelado (t_g) y los tiempos donde se presenta la vitrificación (t_v). Los resultados obtenidos confirman que la arcilla NI30E acelera la reacción de curado, presentándose todos los fenómenos a tiempos más cortos con respecto a los otros sistemas.

Tabla 1. Tiempos de separación de fases, gelado y vitrificación durante el curado a 180°C.

Arcilla	c _{PSF} (phr)	c _{MMT} (phr)	t _{sf} (min)	t _g (min)	t _v (min)
Sin MMT	0	0	-	33	41
	15	0	21	30	40
C15A	15	2.5	20	30	39
NI30E	15	2.5	18	22	37

Conclusiones

En este trabajo, mediante calorimetría diferencial de barrido, se encontró un efecto catalítico de la arcilla NI30E sobre el curado y que se están llevando a cabo otras reacciones a la del los grupos epóxicos y los hidrógenos amino. El efecto catalítico de esta arcilla se ve atenuado por la adición del modificador termoplástico. Por otro lado la disminución de la temperatura de transición vítrea de los sistemas que contienen NI30E indica, que se obtienen redes con una menor densidad de entrecruzamiento que los sistemas sin arcilla y los modificados con las arcillas CNa⁺ y C15A. Mediante el análisis de la evolución de las propiedades reológicas con el avance del curado, se encontró que la PSF no participa la cinética de curado y se confirmó que la arcilla NI30E acelera la reacción de curado.

Agradecimientos

Al apoyo de la Universidad de Guadalajara (PRO-SNI 2010)

Referencias

1. X. Kornmann; R. Thomann; R. Mülhaupt; J. Finter; L. A. Berglund *Polym. Eng. Sci.* 2002, 42, 1815.
2. T. Lan; P. D. Kaviratna; T. J. Pinnavaia *Chem. Mater.* 1995, 7, 2144.
3. T. Lan; T. J. Pinnavaia *Chem. Mater.* 1994, 6, 2216.
4. A. F. Yee; J. Du; M. D. Thouless *In Polymer Blends*; Paul, D. R., Bucknall, C. B., Eds.; John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000; Vol. 2: Performance, 225.
5. O. Becker; R. Varley; G. Simon *Polymer* 2002, 43, 4365.
6. O. Becker; Y. B. Cheng; R. J. Varley; G. P. Simon *Macromolecules* 2003, 36, 1616.
7. T. B. Tolle; D. P. Anderson *Composites Science and Technology* 2002, 62, 1033.
8. P. Butzloff; N. A. d'Souza; T. D. Golden; D. Garreti *Polym. Eng. Sci* 2001, 41, 1794.
9. J. H. Park; S. C. Jana *Polymer* 2003, 44, 2091.
10. M. Peng; H. Li; L. Wu; Y. Chen; Q. Zheng; W. Gu *Polymer* 2005, 46, 7612.

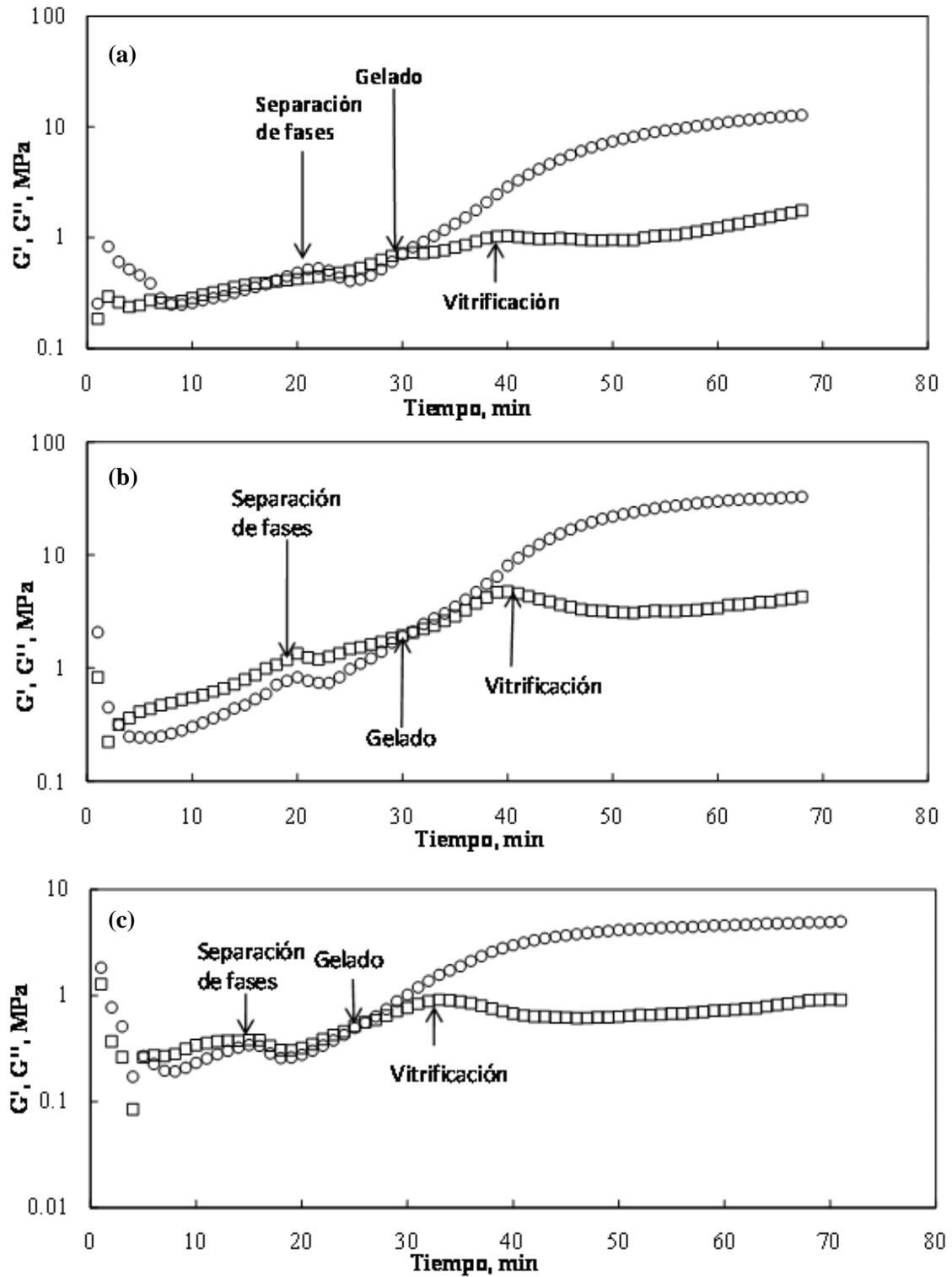


Figura 3. Evolución del módulo de almacenamiento (\circ) y del módulo de pérdida (\square) durante el curado isotérmico de DGEBA+DDS/15 phr de PSF. (a) sin MMT, (b) 2.5 phr C15A y (c) 2.5 phr NI30E

“DESARROLLO DE PELÍCULAS COMPUESTAS DE P3OT CON NANOTUBOS DE CARBÓN FUNCIONALIZADOS”

C. López-Mata¹, M.E. Nicho², F. Hernández-Guzmán², J.O. Aguilar¹, J. Escalante³, J. Campos⁴ y Oscar Gomez-Daza⁴

¹*División de Ciencias e Ingeniería, Universidad de Quintana Roo Boulevard Bahía s/n, Col. Del Bosque, Chetumal Quintana Roo, México, C.P. 77019-cecilm@uqroo.mx, ovidio@uqroo.mx, ²Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicada-menicho@uaem.mx, ³Centro de Investigaciones Químicas-jaime@uaem.mx, ⁴Departamento de Materiales Solares, Centro de Investigación en Energía-jca@mazatl.cie.unam.mx, ogd@mazatl.cie.unam.mx*

RESUMEN

Se desarrollaron películas compuestas (compositos) de poli-3-octiltiofeno (P3OT) con nanotubos de carbón de pared sencilla (SWCNTs, Single Wall Carbon Nanotubes) y de pared múltiple (MWCNTs, Multi Wall Carbon Nanotubes). Los nanotubos empleados recibieron tratamientos químicos de oxidación para su funcionalización antes de su incorporación en los materiales compositos. Se realizó la caracterización morfológica de los SWCNTs y de los MWCNTs con y sin tratamientos químicos. También se llevó a cabo la caracterización morfológica, óptica, y eléctrica sobre los compositos con nanotubos de carbón funcionalizados y no tratados químicamente. Los resultados arrojados de las propiedades morfológicas mostraron cambios en la superficie de los nanotubos funcionalizados. En las propiedades ópticas de absorbancia de las películas compuestas se observó la aparición de nuevas bandas de energía, diferentes a las del P3OT pristine (intrínseco), las cuales se pueden atribuir al dopaje del polímero con los nanotubos de carbón.

PALABRAS CLAVE: Películas Compuestas, P3OT, Nanotubos de carbón, Funcionalización.

ABSTRACT

Composite films of poly-3-octylthiophene (P3OT) with single wall carbon nanotubes (SWCNTs) and multi wall carbon nanotubes (MWCNTs) were obtained. Carbon nanotubes (CNTs) were functionalized with oxidant chemical agents before its incorporation within polymeric matrix. Morphological characterization of SWCNTs and MWCNTs as received and functionalized was conducted. Also, morphological, optical and electrical characterizations of CNTs/P3OT composite films, using as received and functionalized CNTs, were conducted. Morphological characterization shows superficial changes in functionalized CNTs. Moreover, optical absorbance of CNTs/P3OT composite film shows significant changes respect to P3OT pristine, in which it can be observed new band gaps. Those band gaps can be attributed to incorporation of CNTs into polymeric matrix.

KEYWORDS: Composite films, P3OT, Carbon nanotubes, Functionalization.

INTRODUCCIÓN

Los nanotubos de carbón son materiales ampliamente estudiados, debido a que poseen propiedades electrónicas y mecánicas extraordinarias. Por su parte, los poli-3-alquiltiofenos, además de ofrecer también excepcionales propiedades electrónicas, tienen la ventaja de ser solubles en distintos solventes orgánicos, y pueden ser depositados en forma de películas delgadas sobre sustratos de diversos materiales [1-4]. La unión de estos dos materiales, da lugar a la formación de compositos poliméricos. Estos materiales resultan ser de gran interés, ya que pueden poseer una combinación de nuevas propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas [5]. Uno de los factores claves para el desarrollo de las películas compuestas y su consecuente uso en dispositivos, tales como celdas fotovoltaicas, supercapacitores, etc., es el hecho de poder obtener una dispersión adecuada de los nanotubos en solventes, que a su vez, faciliten su incorporación a la matriz polimérica. La dispersión adecuada, así como la promoción de enlaces interfaciales, se logra con la funcionalización de los nanotubos de carbón. La oxidación química es uno de los métodos

más empleados para este propósito [6]. En este trabajo se llevó a cabo la oxidación de los SWNTs y MWNTs con el método empleado en [6,7]. Los nanotubos funcionalizados fueron incorporados al P3OT. Se depositan contactos metálicos de oro para su caracterización eléctrica. Los arreglos formados por SnO₂/Composito (P3OT-MWNTs, SWNTs)/Au, presentan efecto fotovoltaico.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Síntesis del P3OT

Se realizó la síntesis química oxidativa del P3OT (polimerización por condensación), teniendo como materia prima el monómero 3-octiltiofeno comercial recién destilado. Se utilizó al FeCl₃ con una pureza del 98% como agente oxidante y al CHCl₃ seco como medio disolvente. Las mezclas tanto del monómero con el cloroformo, y del FeCl₃ con cloroformo, fueron hechas dentro de una cámara de vacío en un ambiente inerte de nitrógeno (cámara de guantes). El procedimiento empleado en esta síntesis fue reportado por M. E. Nicho y colaboradores [2-3].

Funcionalización de los nanotubos de carbón

Los SWNTs utilizados contienen una pureza mayor al 80% y fueron provistos por Sigma Aldrich. Los MWNTs fueron adquiridos de Bayer Material Science. Se llevó a cabo el tratamiento de oxidación de los nanotubos de carbón (MWNTs y SWNTs) y se denominó tratamiento completo (TC). Éste consistió en mezclar a los nanotubos de carbón con HNO₃ 3.0 M, mediante agitación magnética en una parrilla de calentamiento (hot plate) a 60°C durante 15 minutos. Las mezclas se sonicán (se meten en un baño ultrasónico convencional) durante 1.5 horas a temperatura máxima de 60°C. Las suspensiones obtenidas son filtradas y lavadas con agua deionizada. Los sólidos filtrados se mezclan con 14 ml de H₂O₂ (30% v/v), en un hot plate por 15 minutos, también a 60°C. Se repite el proceso de sonicación y lavado. Posteriormente, los dos tipos de nanotubos de carbón se sumergen en una solución 0.1 M del ácido 2(3 tienil etil fosfónico) en metanol, y se sonicán durante 1 hora y se enjuagan con metanol. Finalmente, la suspensión es secada en un horno de convección a 150°C durante 4 horas.

Desarrollo de las películas compuestas

En la preparación de las mezclas utilizadas para el depósito de las películas compuestas de P3OT con MWNTs y SWNTs, se utilizaron nanotubos de carbón como recibidos (sin tratamiento químico oxidativo), y con tratamiento de oxidación. Ésta, consistió en dispersar a los nanotubos de carbón en tolueno, mediante sonicación durante 2 horas, posteriormente, se vertió esta dispersión en una solución de P3OT-tolueno. La mezcla resultante, se sonicó durante 30 minutos. Las películas compuestas (compositos), fueron depositadas mediante la técnica de goteo (drop casting) sobre vidrio Corning y vidrio conductor (Indium Tin Oxide, ITO). La relación de peso en todas las películas fue de 10% (w/w).

Caracterización

Caracterización Óptica

Las pruebas ópticas de absorbancia se llevaron a cabo utilizando un espectrofotómetro Shimadzu 3100 PC. La referencia para estas pruebas fue el aire. Se evaluó la el parámetro de absorbancia desde 300 nm hasta 2500 nm.

Caracterización Morfológica

La morfología de las películas compuestas fue analizada mediante microscopía de fuerza atómica (AFM Nano Scope Multimode Scanning Probe Microscope).

Caracterización Eléctrica

Las propiedades eléctricas de las muestras se midieron utilizando una fuente programable de voltaje Keithley 230 y un electrómetro Keithley 619, para medir corriente. Se utilizó una película delgada de oro de 40 nm de espesor como contacto metálico para estas mediciones. Todas las mediciones fueron hechas en condiciones de laboratorio controladas. La iluminación se realizó con una lámpara de luz halógena de 3mW. Todas las muestras fueron iluminadas por el lado del sustrato ITO.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Propiedades Ópticas

La fig. 1 muestra los espectros de absorción óptica de las películas compuestas (compositos) de P3OT con nanotubos de carbón de pared sencilla y múltiple (con y sin tratamiento de oxidación) y del P3OT no dopado (pristine). Se observa de las figuras 1(A) y 1(B), que no existe una diferencia significativa entre el pico de absorción máxima (λ_{\max}) de la película del polímero intrínseco, y el pico de los compositos de P3OT-SWNTs T.C. (con tratamiento de oxidación completo) y de P3OT-MWNTs (con y sin oxidación), cuyo valor es de 2.4 eV. Esto implica, que en la mezcla no se están llevando a cabo interacciones de estado significativas entre los dos materiales, y consecuentemente, no ocurre la transferencia de cargas. La naturaleza metálica de los SWNTs contribuye a un incremento en la absorción para energías de fotones superior a 3.5 eV, lo cual no ocurre en el caso del P3OT pristine. En esta misma figura, se muestra la curva de absorbancia de la película de P3OT-SWNT C.R. (como recibido). En esta curva, se observa la aparición de picos de absorción en 0.95, 1.05, 1.18, y 1.7 eV. Estos dos últimos picos se encuentran superpuestos sobre una amplia absorción debido al plasmón π . Los dos primeros picos que aparecen cercanos a 1 eV, pueden atribuirse a la presencia de impurezas metálicas, tales como el catalizador Rh Pd, el primero de ellos tiene la forma de un hombro, lo cual concuerda con lo reportado [8].

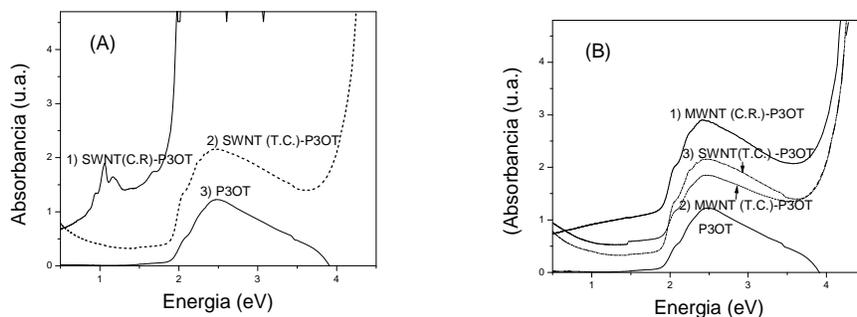


Fig. 1. Absorbancia de: (A) películas compuestas de P3OT-SWNTs (con y sin tratamiento de oxidación) y P3OT, y (B) películas de P3OT-MWNTs (con y sin tratamiento químico), P3OT-SWNTs (con tratamiento) y de P3OT.

Caracterización Morfológica

Los cambios en la morfología y la distribución de fases de las películas compuestas de P3OT-SWNTs (con y sin funcionalización), fueron investigados mediante microscopía de fuerza atómica (AFM, Atomic Force Microscope). La película de P3OT intrínseca (fig. 2a) muestra una superficie compacta pero más rugosa que la superficie de las películas compuestas. Se observa que la película de P3OT-SWNTs C.R. (fig. 2b), exhibe una superficie continua y menos rugosa que la superficie del polímero puro, debido a que la incorporación de los nanotubos de carbón dentro de la matriz polimérica, ayuda a las moléculas del P3OT a alinearse a lo largo de los nanotubos, y a formar una estructura cuasi-nodular más ordenada. Cuando los SWNTs son oxidados se reduce su longitud (fig. 2c). La relativa reducción de longitud, permite que los nanotubos se dispersen homogéneamente en el polímero, y que las moléculas de éste se estiren. Cuando ocurre el estiramiento de las cadenas poliméricas, la estructura cuasi-nodular desaparece gradualmente y la morfología superficial se suaviza, es decir disminuye su rugosidad [9]. Ésto se corrobora, al comparar los valores de la rugosidad de la película compuesta con SWNTs no oxidados, con la rugosidad de la película de P3OT-SWNTs oxidados, los cuales fueron de 65 nm y 35 nm, respectivamente.

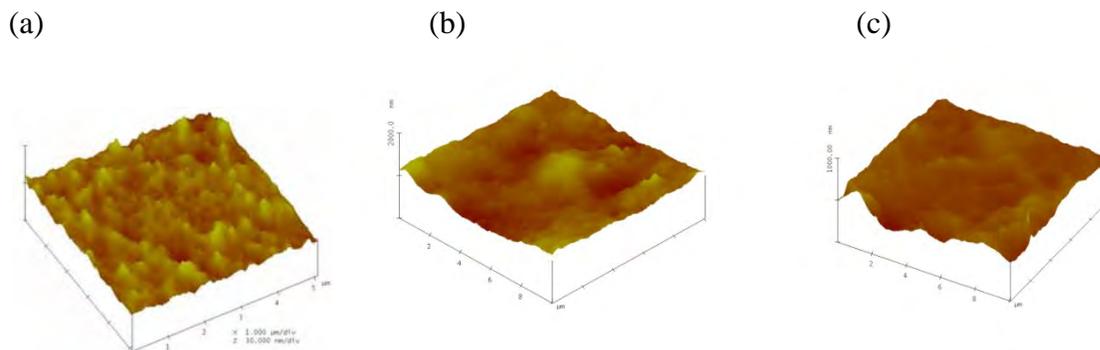


Fig. 2. AFM de películas de (a) P3OT intrínseco, (b) P3OT-SWNTs (C.R.) y (c) P3OT-SWNTs (T.C)

Caracterización eléctrica

Las muestras representan celdas solares tipo Schottky (metal-semiconductor), formadas por un conductor transparente de SnO₂/Composito (P3OT-MWNTs)/Au. De acuerdo a sus funciones de trabajo y/o los estados de interfaz, el Au quedó como electrodo positivo y el SnO₂ como negativo. Las celdas presentan transitorios muy largos para la respuesta del campo eléctrico externo aplicado. Por esta razón, no fue posible medir la curva corriente-voltaje.

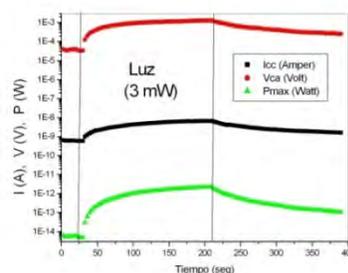


Figura 3. Voltaje en circuito abierto (V_{ca}), corriente en corto circuito (I_{cc}) y potencia máxima de la celda 1.

Como puede observarse en la figura 3, tanto el voltaje en circuito abierto como la corriente en corto circuito, tienen transitorios de más de 3 minutos. En una celda de materiales inorgánicos este tiempo, como máximo es de 1 mili segundo. Como no se pudo realizar la curva corriente-voltaje, debido a los transitorios y a los bajísimos voltajes en circuito abierto, se supuso un factor de forma (FF) de 0.25, que es el factor de forma normal para una celda con una resistencia en serie muy alta o una resistencia en paralelo muy baja. La potencia de luz fue aproximadamente de 3 mW, dando una eficiencia muy baja. El efecto fotovoltaico existe en todas las muestras, sin embargo los bajos V_{ca} , de alrededor de 1 mV, sugieren resistencias en paralelo muy bajas, posiblemente provocadas por porosidad en el polímero, provocando corto circuitos entre el SnO₂ y Au.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron propiedades ópticas, morfológicas y eléctricas de películas compuestas de P3OT-SWNTs y P3OT-MWNTs, con y sin oxidación. Los valores de λ_{max} para los composites fue de 2.4 eV, a excepción de las películas P3OT-SWNTs C.R., que absorben en 0.95, 1.05, 1.18, y 1.7 eV. En cuanto a la morfología superficial, los valores de rugosidad mostraron que los SWNTs al oxidarse originan superficies suavizadas. Todas las películas compuestas presentaron efecto fotovoltaico. La disminución de la porosidad o el aumento en el voltaje de circuito abierto será el siguiente objetivo de la investigación en este tipo de celdas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Oscar Gomez-Daza y José Campos por su apoyo técnico en la realización de este trabajo. También se agradece a la División de Ciencias e Ingeniería de la Universidad de Quintana Roo por el financiamiento de esta investigación.

REFERENCIAS

1. R. D. McCullough, in: D. Fichou (Ed.), *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
2. C. López-Mata, M.E.Nicho, Hailin Hu, G.Cadenas-Pliego and E.García-Hernández, *Thin Solid Films* 2005 490, 189-195.
3. M.E. Nicho, H. Hu, C. López-Mata, J. Escalante, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2004 82, 105-118.
4. C.López-Mata, Tesis Doctoral, Instituto Tecnológico de Zacatepec, 2009.
5. E. Kymakis, I. Alexandou, G.A.J.Amaratunga *Synthetic Metals* 2002, 127, 59-62.
6. F. Avilés, J.V. Cauch-Rodríguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, R. Vargas-Coronado, *Carbon* 2009, 47, 2970-2975.
7. U. Rammelt, P.T. Nguyen, W. Plieth *Electrochimica Acta* 2001,46, 4251-4257.
8. H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba *Synthetic Metals* 1999, 103, 2555-2558.
9. W. Ming-Chung, L. Yun-Yue, S. Chen, L.Hsueh-Chung, W. Yi-Jen, C. Chun-Wei, C. Yang-Fang, S. Wei-Fang *Chemical Physics Letters* 2009, 468, 64-68.

"306" PELICULA DE POLIURETANO UREA: SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NANOCOMPUESTOS.

Alneira Cuellar Burgos, acuellarb@unal.edu.co, Universidad Nacional de Colombia, Colombia; Fabio Augusto Mesa Rueda, famesar@unal.edu.co, Universidad Nacional de Colombia; Jairo Ernesto Perilla Perilla, jeperillap@unal.edu.co, Universidad Nacional de Colombia.

Recientemente la espectroscopia micro-Raman ha sido introducida como un método ideal para investigar estos materiales poliméricos, con ciertas ventajas como es el de un amplio intervalo de frecuencias. Por esta razón, este estudio caracteriza un nanocompuesto de PUU sintetizado por la técnica de dos pasos mediante la utilización de micro-Raman y DSC con el fin de comprender los cambios químicos y estructurales ocasionados durante la síntesis y la dispersión de la arcilla.

"265" ELABORACION DE NANOCOMPUESTOS EN BASE A UNA MATRIZ POLIMERICA DE QUITOSANO Y REFUERZO DE ÓXIDO DE GRAFENO MODIFICADO QUIMICAMENTE.

Karina Bustos-Ramirez, ckl2833@hotmail.com, Facultad de Química, UAEMex, Mexico; Ana Martinez-Hernandez, analaura@fata.unam.mx, Departamento de Metal Mecánica, Instituto Tecnológico de Querétaro; Gonzalo Martinez-Barrera, gonzomartinez02@yahoo.com.mx, Facultad de Química, UAEMex; Carlos Velasco-Santos, cylaura@yahoo.com, Departamento de Metal Mecánica, Instituto Tecnológico de Querétaro; Víctor Manuel Castaño, castano@fata.unam.mx, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM.

Una de las áreas que ha tenido un creciente desarrollo desde hace más de una década, es la elaboración de materiales compuestos, haciendo énfasis en los nanocompuestos, materiales que se han estado desarrollando principalmente en base a una matriz polimérica y un refuerzo nanométrico. La aplicación de refuerzos en escala nanométrica, es de amplio interés, primordialmente por el incremento de interacción del material en tamaño nanométrico, provocando así cambios significativos en la matriz polimérica; elaborando entonces materiales compuestos o compositos con propiedades modificadas. Otro punto de estudio importante es, que el desarrollo de estos nuevos materiales, se realice en base a polímeros naturales, debido a la abundancia de desechos sólidos generados por polímeros sintéticos. En este trabajo, se elaboraron películas en base a una matriz polimérica natural de quitosano y quitosano-almidón con refuerzo de Óxido de grafeno modificado químicamente con quitosano para mejorar la compatibilidad del grafeno; evaluando la estructura morfológica mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), así como las propiedades mecánicas (Análisis Mecánico Dinámico- DMA) y térmicas (Calorimetría Diferencial de Barrido DSC y Análisis Termogravimétrico, TGA) de las películas obtenidas. Los resultados muestran que el injerto de quitosano se efectuó de manera exitosa en las hojas de grafeno, los nanocompositos desarrollados con el grafeno modificado y óxido de grafeno presentan cambios significativos en las propiedades estudiadas indicando que tanto la funcionalización química como el tamaño nanométrico de la hoja de grafeno contribuyen notablemente en las propiedades finales del nanocomposito.

NANOCONTENEDORES POLIMÉRICOS INTELIGENTES POR ELECTROHILADO.

A. Soto-Quintero¹, R. Cruz Silva¹, J. Uruchurtu Chavarín¹, C. Menchaca¹.

¹*Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM). Av. Universidad No. 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos.*

Resumen – En este trabajo se presenta resultados del electrohilado que es una técnica que permite la obtención de fibras de diámetros submicrónicos, a partir de una solución polimérica^{1a}, y se pueden usar en aplicaciones tales como: membranas para filtros, sensores, capacitores, tejidos de ingeniería y como refuerzo de materiales compuestos²⁻⁴. El benzotriazol, es un compuesto orgánico de bajo peso molecular con propiedades como inhibidor a la corrosión metálica.

Se prepararon nanofibras por electrohilado de soluciones de poly(vinilpirrolidona) (PVP) y nylon con benzotriazol, en una mezcla 80/20 v/v de agua/alcohol con 12 % wt de PVP y 3 % wt de benzotriazol. Las fibras de nylon/benzotriazol se prepararon de forma similar excepto que se usó ácido fórmico como disolvente. El proceso de electrohilado se llevó a cabo usando un voltaje de 12 KV y una distancia punta-colector de 12 cm. Las fibras fueron estudiadas por SEM y microscopía óptica. Se prepararon recubrimientos con un barniz alquidálico, encapsulando las fibras de nylon/benzotriazol en una resina y se observaron muestras fracturadas para estudiar la morfología. Se presentan resultados de la estabilidad de las fibras de polímero/inhibidor en medio acuoso.

Introducción (Times New Roman 12, negritas)

El electrohilado es reconocido como una técnica muy usada para fabricar manteles o esteras no tejidas de fibras poliméricas con rangos de diámetros desde muchos micrómetros bajando hasta los 100nm^{1b}. Las fibras pueden ser electrohiladas para soluciones y fundido, y procesar condiciones (tensión superficial, concentración de solución, conductividad), pueden ser ajustadas para controlar el diámetro de la fibra⁵⁻⁸.

El electrohilado usa fuerzas eléctricas para producir fibras poliméricas con diámetros a escalas nanométricas, esto ocurre cuando la fuerza eléctrica en la superficie de la solución polimérica o fundido sobrepasa la tensión superficial y causa un disparo electrificado para ser expulsado. Cuando el disparo se seca o solidifica una fibra cargada eléctricamente permanece. Estas fibras cargadas pueden ser direccionadas o aceleradas por fuerzas eléctricas y después se colectan en hojas o en alguna otra forma geométrica usable en nuestro caso usamos como sustrato Silicio poroso^{1c}.

El electrohilado proporciona un camino directo a producir fibras de polímero largas, con diámetros en los rangos de 40-2000nm. Las mejoras esperadas en la técnica de electrohilado pueden producir desde cristales líquidos u otros sistemas enredados o enmarañados incluso fibras más delgadas⁹.

La compatibilidad termodinámica de polímeros e inhibidores corrosivos, y la tecnología también están envueltos en un material íntegro. El surgir de dificultades puede ser vencido creando compuestos cuasi-compatibles. Esta es la dirección en el cual la ciencia de materiales de plásticos inhibidores está progresando hoy¹⁰.

Los inhibidores corrosivos son compuestos químicos o sus mezclas son capaces de retardar la corrosión del metal aún en adiciones pequeñas en medios agresivos. Los inhibidores corrosivos cambian la cinética de reacciones electroquímicas que da lugar a la corrosión para que la velocidad de corrosión sea retardada significativamente¹¹⁻¹³.

El nylon 6,6 se sintetiza por condensación en el laboratorio a partir del monómero cloruro del adipóilo y el monómero hexametilén diamina. Pero en una planta industrial de nylon, se fabrica generalmente haciendo reaccionar el ácido adípico (derivado del fenol) con la hexametildiamina (derivado del amoniaco). Por razones prácticas no se utiliza el ácido y la amina sino soluciones de la amina y del cloruro del diácido. Entre las dos capas se forma el polímero que puede ser expandido para dar el hilo de nylon. Su viscosidad de fundido es muy baja, lo cual puede acarrear dificultades en la transformación industrial, y su exposición a al intemperie puede causar una fragilización y un cambio de color salvo si hay estabilización o protección previa. El objetivo de este trabajo es producir recubrimiento que contenga nanofibras de polímeros e inhibidor a fin de preparar un recubrimiento inteligente anticorrosivo.

Sección Experimental

Para realizar el electrohilado del poly(vinilpirrolidona) en una mezcla con el inhibidor, se trabajo en condiciones a temperatura ambiente (Fig. 1). Para el electrohilado del nylon 6, 6 en una mezcla con el inhibidor, también se realizó en forma abierta al ambiente. Las técnicas empleadas para la caracterización de las fibras obtenidas a partir del electrohilado fueron, Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido.

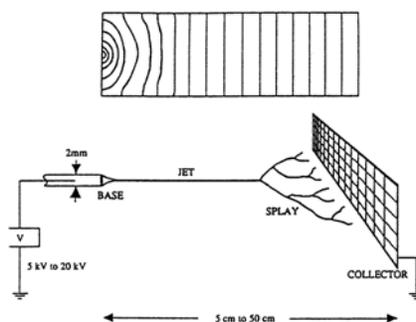


Fig. 1 Diagrama de un aparato de electrohilado. La solución de un polímero en una jeringa es cargada a un alto potencial eléctrico. El líquido es emitido en forma de chorro en la punta de la jeringa hacia la superficie de nuestro sustrato.

Electrohilado de fibras de poly(vinilpirrolidona) con y sin benzotriazol.

Las soluciones de PVP y el inhibidor Benzotriazol se prepararon bajo condiciones a medio ambiente. Se utilizó 12% wt de PVP y 3% wt de Benzotriazol utilizando una relación 80/20 v/v de agua-alcohol. Se pesó 1.12 g de PVP y 0.23 g de Benzotriazol esto se agregó a una solución de agua/alcohol de 10.04 g. Se dejó agitando por 12 h y posteriormente se electrohiló la solución a diferentes velocidades de flujo utilizando un voltaje de 12 KV. Se electrohilaron también fibras de PVP sin inhibidor a fin de estudiar el efecto que causa el inhibidor en las fibras. La velocidad de flujos para el electrohilado se enlista en la (Tabla 1).

Tabla 1. Velocidad de flujo a la que se colectaron las fibras con una distancia entre punta y colector de 12 cm utilizando un voltaje de 12 KV.

Vel. de flujo ml/h	Voltaje KV	Dist. punta-colector cm
2.5	12	12
2.0	12	12
1.5	12	12
1	12	12
0.5	12	12
0.3	12	12

Electrohilado de fibras de nylon 6,6 con y sin benzotriazol.

Las fibras de nylon 6,6/benzotriazol se prepararon de forma similar a las fibras de PVP y benzotriazol, excepto que se usó ácido fórmico como disolvente. En la preparación de la solución se pesó 300mg de benzotriazol, 1.2g de nylon 6,6 y 7.1 ml de ácido fórmico, todo esto se mezcló y se dejó en agitación suave por aproximadamente 15h. El proceso de electrohilado se llevó a cabo usando un voltaje de 12 KV y una distancia punta-colector de 12 cm (Tabla 2). Además se obtuvieron fibras de nylon 66 sin benzotriazol para estudiar el efecto del inhibidor en las fibras. La velocidad de flujo para la obtención de fibras se muestra en la sig. tabla.

Tabla 2. Velocidad de flujo a la que se colectaron las fibras, variando la distancia entre punta-colector de 12, 9.5, y 6.5 cm; utilizando un voltaje de 12 KV.

Dist. punta-colector 12 cm	Distancia punta-colector 9.5 cm	Dist. punta-colector 6.5 cm	Voltaje KV
0.4 ml/h	0.2 ml /h	0.3 ml/h	12
0.2 ml/h	0.1 ml/h	0.2 ml/h	12
0.1 ml/h	0.099 ml/h	0.1 ml/h	12

Resultados y Discusión.

A continuación se puede observar algunas imágenes de PVP/Benzotriazol captadas por un microscopio óptico (Fig. 2).

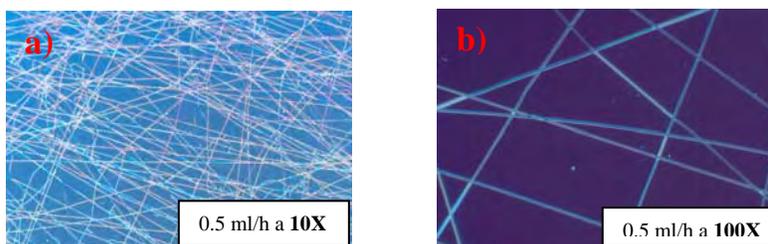


Figura 2. a) Imagen de PVP/benzotriazol recolectada a 0.5 ml/h vista a 10X. b) Imagen de PVP/benzotriazol recolectada a 0.5 ml/h vista a 100X.

Para poder diferenciar el tamaño y ordenamiento de las fibras se preparó una mezcla de PVP sin el inhibidor, utilizando las concentraciones anteriores (Fig. 3).

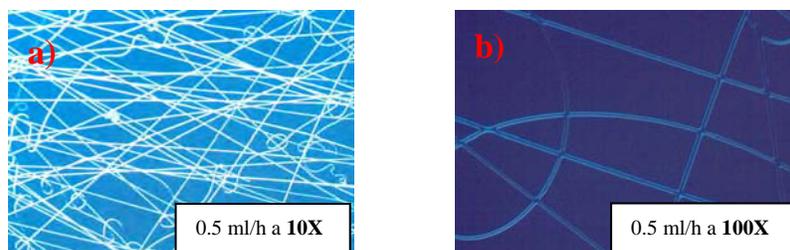


Figura 3. a) Imagen de fibras de PVP sin benzotriazol colectada a una velocidad de flujo de 0.5 ml/h vista a 10X. b) Imagen de fibras de PVP sin benzotriazol vista a 100 X colectada a la misma velocidad de flujo que la imagen (a).

Obtención de fibras de Nylon con y sin Inhibidor.

Imágenes de las fibras de nylon 6,6/benzotriazol obtenidas por Microscopía Óptica (Fig. 4).

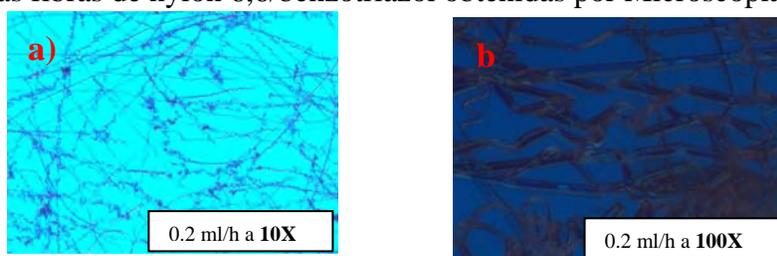


Figura 4. Imágenes de fibras obtenidas a partir de una distancia punta-colector de 12 cm recolectadas a una velocidad de 0.2 ml/h. a) Vista a 10 X. b) Vista a 100 X.

Imágenes de fibras obtenidas a partir de una distancia punta-colector de 9.5 cm (Fig. 5).



Figura 5. Imágenes de fibras obtenidas por Microscopía Óptica. a) Vista a 10 X. b) Vista a 100 X.

Imágenes de fibras de Nylon sin BZT obtenidas por Microscopía Óptica recolectadas a una distancia de 12 cm (Fig. 6).

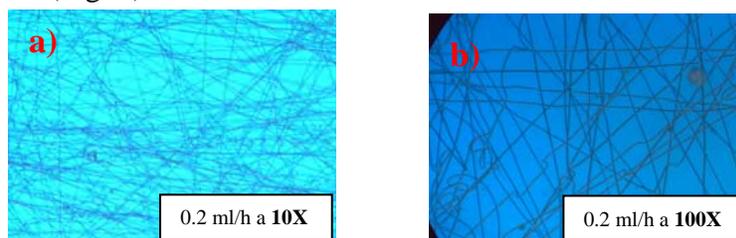


Figura 6. Imágenes de fibras recolectadas a una velocidad de flujo de 0.2 ml/h. a) Vista a 10X. b) Vista a 100X.

Para examinar con más profundidad las fibras se utilizó el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), para producir imágenes de más alta resolución que un microscopio óptico

pudiendo así determinar algunas de las características de nuestras fibras. Se observaron sólo las fibras de Nylon 66/Benzotriazol y las de Nylon 6, 6; ambas preparadas en una solución de ácido fórmico. Las fibras de PVP y el inhibidor no se fotografiaron por SEM debido a que al agregar una capa de barniz alquidático sobre las fibras de PVP/benzotriazol las fibras se deshicieron.

Imágenes de fibras obtenidas a partir del SEM nylon 66/benzotriazol.

En la imagen siguiente (Fig. 7), se puede observar el tamaño de grosor de las fibras obtenidas a diferentes distancias y vistas a 5.00 KX. Para la imagen de 0.2 ml/h obtenida a 12 cm el grosor de las fibras es de 803.4nm y 666.2 nm, cambiando el flujo de velocidad a 0.4 ml/h se obtiene fibras con un grosor en rangos de 276.0nm - 343.8nm; en la imagen de 0.3 ml/h obtenida a 9.5 cm el grosor de las fibras está en un rango entre 415.0nm - 390.3 nm; y en la imagen de 0.3 ml/h obtenida a 6.5 cm el grosor de las fibras está en el rango de 803.4nm - 666.2 nm.

Por el tamaño de grosor de las fibras se puede concluir en el caso de las fibras obtenidas de una distancia de 12 cm a diferentes velocidades de flujo, que entre más grande es el flujo las fibras disminuyen su grosor.

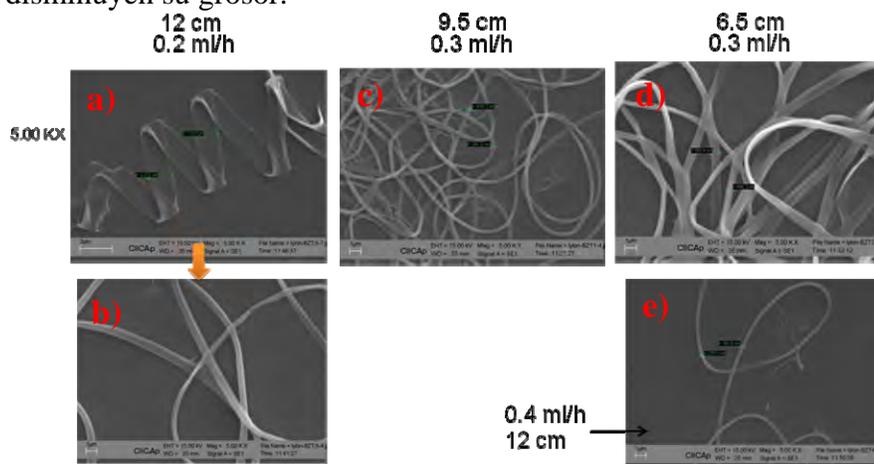


Figura 7. Imágenes de fibras recolectadas a diferentes velocidades de flujo, vistas a 5X. a) y b) Recolectada a 12cm a 0.2ml/h . c) Recolectada a 9.5 cm a 0.3 ml/h. d) Recolectada a 6.5 cm a 0.3ml/h. e) Recolectada a 12 cm a 0.4 ml/h.

A continuación se muestran algunas imágenes de fibras de nylon 6, 6 sin el inhibidor (Fig. 8), en el que se obtienen fibras con tamaño de grosor de 301.4 nm – 508.8 nm esto obtenido a una distancia de 12 cm con una velocidad de flujo de 0.4 ml/h y 312.8 nm – 235.1 nm y para las fibras obtenidas a una distancia de 6.5 cm con una velocidad de flujo de 0.4 ml/h.

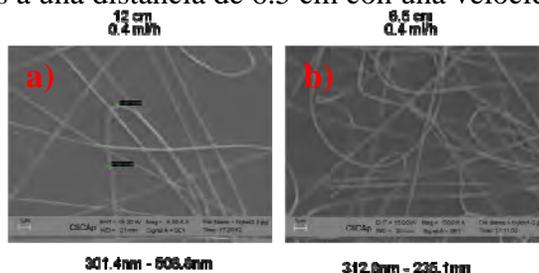


Figura 8. Imágenes de fibras de nylon 6,6 sin inhibidor, a) recolectadas a una distancia de 12 cm con una velocidad de flujo de 0.4 ml/h, y b) recolectadas a 6.5 cm y 0.4 ml/h.

Conclusiones

Se electrohilieron fibras de PVP con y sin inhibidor. Las fibras de PVP se deshicieron al agregar una capa de barniz alquidático sobre estas. Se electrohilieron fibras de nylon 6, 6 con y sin inhibidor. Estas fibras resistieron a la capa de barniz alquidático que se agregó. Utilizando la Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido fue posible analizar el ordenamiento de las fibras y determinar el tamaño de grosor. Se observó un cambio de tamaño en las fibras a medida que se aumenta o disminuye la velocidad de flujo.

Agradecimientos

Los autores están agradecidos al Centro de Investigaciones en Ingeniería y Ciencias Aplicadas por su soporte técnico para la realización de este proyecto. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para realizar mis estudios de Maestría.

Referencias.

- (1) (a) *Reneker, D. H.; Chun, I. Nanotechnology* **1996**, 7, 216. (b) *Reneker, D. H.; Chun, I. Nanotechnology* **1996**, 7, 216. (c) *Reneker, D. H.; Chun, I. Nanotechnology* **1996**, 216 , 223.
- (2) *A.S. Khanna, M.K. Totlani and S.K. Singh. Corrosion and its Control (in 2 Vol.), Elsevier, Amsterdam, 1998.*
- (3) *A.I. Altsybeeva and S.Z. Levin. Ed. L.I. Antropov. Metal Corrosion Inhibitors. Leningrad, Khimiya, 1968.*
- (4) *R. Yukhnevich, V. Bogdanovich, E. Valashkovsky and A. Vidukhovsky, Technika Przeciwkorozyina. Warszawa, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, 1976.*
- (5) *Yarin, A. L.; Koombhongse, S.; Reneker, D. H. J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 4836.
- (6) *Shin, Y. M.; Hohman, M. M.; Brenner, M. P.; Rutledge, G. C. Polymer* **2001**, 42, 9955.
- (7) *Deitzel, J. M.; Kleinmeyer, J. D.; Hirvonen, J. K.; Beck Tan, N. C. Polymer* **2001**, 42, 8163.
- (8) *Koombhongse, S.; Liu, W.; Reneker, D. H. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2001**, 39, 2598.
- (9) *Rinzler A G, Hafner J H, Nikolaev P, Lou L, Kim S G, Tom´anek D, Nordlander P, Colbert D T and Smalley R E 1995 Unraveling nanotubes: field emission from an atomic wire Science* **269** 1550–3
- (10) *L.S. Pinchuk, V.A. Goldade, A.V. Makarevich and V.N. Kestelman. Melt Blowing: Equipment, Technology and Polymer Fibrous Materials. Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag, 2002.*
- (11) *A.S. Khanna, M.K. Totlani and S.K. Singh. Corrosion and its Control (in 2 Vol.), Elsevier, Amsterdam, 1998.*
- (12) *A.I. Altsybeeva and S.Z. Levin. Ed. L.I. Antropov. Metal Corrosion Inhibitors. Leningrad, Khimiya, 1968.*
- (13) *R. Yukhnevich, V. Bogdanovich, E. Valashkovsky and A. Vidukhovsky, Technika Przeciwkorozyina. Warszawa, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, 1976.*

CONSTRUCCIÓN DE ANDAMIOS POR ELECTROHILADO MODIFICADOS CON POLIPIRROL POR PLASMA PARA EL CRECIMIENTO DE CÉLULAS DE CARTÍLAGO.

L. Ávila¹, J. Austria¹, J. Morales² y R. Olayo²

¹ Departamento de ingeniería eléctrica/área de ingeniería biomédica, Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) Av. San Rafael Atlixco 186 Col. Vicentina, Unidad Iztapalapa, México Distrito Federal – dizzylizzy000@hotmail.com, josueaustria@hotmail.com ²Departamento de Física/área de polímeros– Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) jmor@xanum.uam.mx, oagr@xanum.uam.mx

Resumen- Las lesiones de cartílago por defectos degenerativos en articulaciones o lesiones traumáticas, son un problema de salud debido a la pobre capacidad de regeneración del cartílago por lo que una vez destruido es difícil de reparar. Estas lesiones ocasionan dolor, trastornos funcionales y discapacidad con poca posibilidad de recuperación aún con tratamiento. Este es un problema abierto en el que se han visto avances con la participación de ingeniería de tejidos con el desarrollo de nuevos andamios para el sembrado celular, siendo un campo actual que promete cubrir las necesidades.

Se generaron andamios que pueden adquirir una gran variedad de formas producidos por electrohilado, mediante la combinación de ácido poliláctico (PLA) y poli-caprolactona (PCL) que representan un mínimo de riesgo de respuesta inmune cubiertos por polimerización en plasma con polipirrol (PPy) para favorecer el crecimiento de células de cartílago. Teniendo como fin el prolongar el tiempo de biodegradación de los materiales permitiendo una correcta proliferación y diferenciación de condrocitos.

I. Introducción

El cartílago es una forma especializada de tejido conectivo, donde los condrocitos están aislados en pequeños espacios de la matriz extracelular compuesta de fibras, en donde a diferencia de otros tejidos este no tiene terminaciones nerviosas ni vasos. Nutriéndose por difusión y rodeado por una capa de tejido conectivo de colágeno denso llamado pericondrio. Se pueden clasificar tres tipos de cartílago (hialino, elástico y fibroso) dependiendo de la región en la cual se localiza. La Ingeniería Tisular es una tecnología de reciente aparición, cuyo objetivo es el de ayudar y acelerar la regeneración y la reparación de los tejidos. Proporcionando a las células un entorno local que permita regular su proliferación y diferenciación (1).

Actualmente son empleadas técnicas quirúrgicas, para tratar lesiones de cartílago en donde ninguna ha dado resultados satisfactorios a largo plazo. Por lo que recientes avances en el desarrollo de biomateriales y terapia celular han ofrecido la posibilidad de explorar nuevas estrategias, tanto en biomateriales naturales como sintéticos, diseñando entornos adecuados. Permitiendo la generación de andamios biomiméticos, buscando tejidos que pueden realizar la misma función que el tejido dañado, pero contruidos a partir de un andamio sintético (polímero biodegradable, poroso y con forma de tubo) sobre el cual se aplican células en este caso condrocitos del propio paciente que proliferan y se diferencian.(2)

Recientemente se han usado andamios poliméricos para mejorar la rehabilitación del cartílago, modificando el tamaño de poro, la densidad de poros, la biocompatibilidad, la especificidad de la forma, la integración del tejido propio y la degradación en función con la tasa de formación de

neo-cartílago (3) . Concluyéndose que el tamaño del poro afecta la cantidad y la composición del tejido cartilaginoso. (4).

Las características físicas de los andamios poliméricos pueden ser manipuladas por la técnica de electrohilado o por medio de la modificación superficial, como recubrimientos de pirrol dopado con yodo (PPy). Utilizando la técnica de polimerización por plasma, mediante la generación de un campo eléctrico, en un reactor de plasma. Llevándose a cabo reacciones químicas que permiten la modificación superficial del material.

En los últimos años la técnica de polimerización por plasma ha sido utilizada para sintetizar películas delgadas de polímeros, la ventaja de esta técnica radica en que la formación de las películas se da a partir de reacciones en fase gaseosa, propagándose en la superficie más cercana. Es decir, el monómero reacciona sin introducir ningún compuesto químico oxidante, siendo promovida la oxidación por el impacto de los electrones libres que viajan a lo largo del campo eléctrico colisionando con las moléculas del monómero. (5) Este tipo de recubrimiento se ha utilizado en andamios para crecimiento celular con éxito. (6)

II. Materiales y métodos

Se generó un andamio polimérico de poli-ácido láctico (PLA) y poli-caprolactona (PCL), poroso formado por microfibras, biodegradables y biocompatibles a través de la técnica de electrohilado, estas a su vez fueron recubiertas con una película de pirrol con yodo utilizando la técnica de polimerización por plasma.

A. Preparación de muestras

La preparación de las soluciones de PLA y PCL para la obtención de fibras se realizó de acuerdo con el siguiente procedimiento: (1) Se disolvió PLA y PCL de manera separada en viales con cloroformo (CHCl_3) y etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) durante 12 hrs. formando soluciones homogéneas con una concentración del 12%. Teniendo cuidado que no se presentara la separación de fases. (3) Se colocaron ambas soluciones en jeringas de 20 ml. sobre el inyector del equipo de electrohilado utilizando agujas calibre 25 (0.50 mm) para el PLA y calibre 27 (0.60 mm) para PCL.

B. Obtención de fibras

Las soluciones se colocaron en el inyector aplicando presión sobre el embolo de las jeringas, figura 1, generándose un flujo constante, recolectando las fibras una superficie conductora conectada a tierra a una distancia de 15 cm. Entre la aguja y el recolector se generó un campo eléctrico de entre 30-35 kV. Evaporando el solvente durante el vuelo, obteniendo fibras con un diámetro entre 700 nm y 3 μm .



Fig. 1 Equipo de electrospinning

C. Tratamiento pos-hilado

Previa a la polimerización, se colocó la red en el horno a vacío a 42°C durante 7 días con el fin de evitar la presencia de solventes sobre las muestras, tomando en cuenta el punto de transición vítrea de los materiales (Tg).

D. Recubrimiento por plasma de los electrohilados

La figura 2 muestra el recubrimiento por plasma que se realizó a partir de la técnica de “polimerización por plasma”. Colocando la red tridimensional generada a partir de fibras poliméricas en un reactor de plasma, requiriéndose de una fuente de energía de ionización, un sistema de generación de vacío y una cámara de reacción, modificando las propiedades de la superficie e formando una capa de pirrol dopado con yodo (PPy), sobre las fibras poliméricas al efectuarse la reacción.

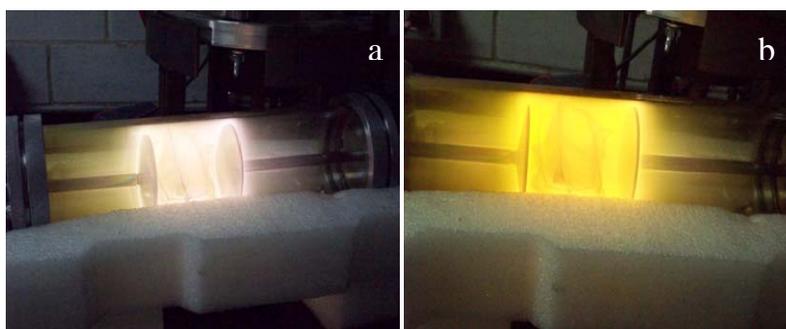


Fig. 2 Recubrimiento por plasma a) Iniciando la polimerización b) Aplicando el pirrol sobre las muestras durante 1 hr. en intervalos de 6:4 min. respectivamente de pirrol/yodo

E. Caracterización

Se evaluó la morfología de las fibras, diámetro y tamaño de poro por Microscopia óptica y Microscopía electrónica de barrido (SEM). Realizando además análisis elemental de las redes tridimensionales por medio de SEM-EDX.

III. Resultados y discusión

Se obtuvieron andamios por electrohilado formados a partir de la combinación de PLA 12% y PCL 12% inyectándose ambos materiales de manera simultánea pero en diferentes jeringas mediante la técnica de electrohilado trabajando a un voltaje aproximado de 33 kV y a una temperatura de 36 °C con el fin de favorecer la evaporación del solvente, aplicando una presión constante sobre el émbolo de la jeringa y siendo captado el material sobre una superficie conductora (recolector de tambor de alambre) conectado a tierra a una distancia de 15 cm. entre la punta de la aguja y el recolector.

Generándose un material con una relación 66.66% de PLA y 33.33% de PCL esto se logra colocando 2 jeringas de PLA 12% por una de PCL 12%, al ser inyectado el material. Con el fin de aumentar el tiempo de degradación de los materiales y favoreciendo así la proliferación y diferenciación celular además de garantizar la biocompatibilidad de los materiales y degradación de los mismos.

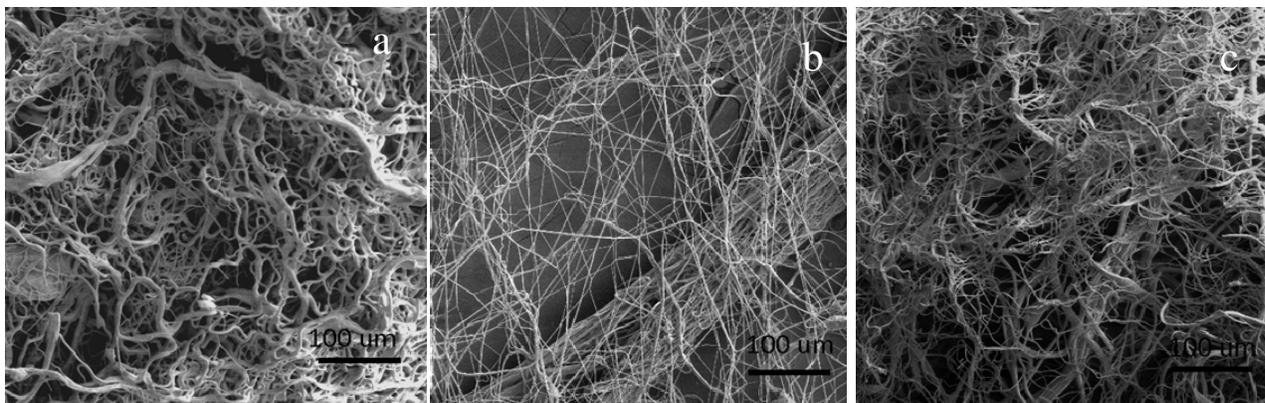


Fig. 3 SEM (200X) a) Red tridimensional de PLA al 12%, generada por técnica de electrospinning. b) PCL 12% . c) Andamio polimérico generado a partir de PLA 12% y PCL 12% en una relación 70:30.

La figura 3 muestra los materiales obtenidos, analizando diferencias morfológicas de las fibras en SEM, observando que el hilado del PLA es más disparejo dando como resultado fibras con una variación grande de diámetro, mientras que en caso de la PCL el diámetro de la fibra es mucho más uniforme, y tiene zonas ordenadas. La combinación da como resultado un material donde la morfología del PLA domina (66%) y la PCL solo rellena mas los poros reduciendo el tamaño de poro.

El menor diámetro de las fibras de PCL las lleva a biodegradarse más rápido y de esta manera dar lugar al crecimiento celular, mientras que las fibras gruesas de PLA permanecen reforzando al cartílago por más tiempo y dando tiempo para la maduración del tejido.

El crecimiento celular se probó con los materiales obtenidos, pero se desea ver la evolución celular en vivo.

IV. CONCLUSIÓN

Es posible realizar electrohilado, mediante la combinación de materiales PLA y PCL, inyectados estos al mismo tiempo pero de manera independiente, permitiendo la generación de redes con una morfología que favorecen la proliferación y diferenciación celular, aumentando la adhesión con el tratamiento con plasma y así mismo el tiempo de degradación de los materiales, disminuyendo el tamaño de poro y permitiendo una mayor maduración del tejido

V. BIBLIOGRAFÍA

1. Yusihiko, Tabata, Journal of Royal Society Interface. 2008, 1-15.
2. Vial Ximena, Andreopoulos Fotios, Current Rheumatology Reviews, 2009, 51-57.
3. Raghunath J. Rollo J., Sales K.M. Butle P.E. and Sefalian A.M. Biotechnology and Applied Biochemistry, 2007, 73-84.
4. Bhardwaj Tajinder, Pilliar Robert M. Grynypas Marc D., Kandel Rita A., Biomaterials, 2001,190-200.
5. G. Cruz, J. Morales, R. Olayo, Thin solid films, 1999, 119-126.
6. R. Olayo, C. Rios, H. Salgado, G.Cruz, J. Morales, Ma. Olayo, M. Alcaraz, A. Alvarez, R. Mondragon, A. Morales, A. Diaz., Springer Science Business Media, 2008, 817-826.
7. Geneser, Finn. *Histología*. España : Editorial Médica Panamerica, 2003, 263-267.
8. Woodfield T.B.F, Malda J., de Wijn J. Péters F. Riesle J. van Blitterswijk C.A., Biomaterials, 2004, 4149-4161.

"223" FORMACIÓN DE MICELAS DE TAMAÑO NANOMÉTRICO A PARTIR DE HIDROGELES: IMPACTO DEL INICIADOR Y DEL AGENTE DE TRANSFERENCIA DE CADENA.

Ever Arenas, earenas@cryn.unam.mx, Universidad Nacional Autónoma de México. Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Mexico; Felipe Castellón, ffcb@cryn.unam.mx, Universidad Nacional Autónoma de México. Centro de Nanociencias y Nanotecnología; Mario H. Farias S., mario@cryn.unam.mx, Universidad Nacional Autónoma de México; Centro de Nanociencias y Nanotecnología.

El Poly(N,N-dietilaminoetilmetacrilato) P(DEAEMA) es un conocido hidrogel con grupos hidrofóbicos unidos a un grupo amino, lo que causa fuertes interacciones a altos valores de pH. Este hidrogel se precipita alrededor de un pH de 7.5 debido a la desprotonación de los grupos amino, seguido por interacciones moleculares hidrofóbicas. (Prog. Polym. Sci. 29 (2004) 1173–1222). Por otro lado el Poli(N-Isopropilacrilamida) P(NIPAAm) es otro famoso hidrogel con respuesta a la Temperatura de alrededor de 32°C. Ambos polímeros efectúan un cambio en cuanto a la longitud de su cadena polimérica lo que les confiere la capacidad de actuar como redes reduciendo o ampliando el espacio entre ellos. Si ambos polímeros se unen en una cadena formarían un anfífilo capaz de dar origen a micelas las cuales tendrían la capacidad de modificar su estructura dependiendo de las condiciones del medio que las rodea. El estudio de cómo es afectado el diámetro de micela en función del iniciador y del agente de transferencia de cadena es el objetivo del presente trabajo.

Agradecemos el apoyo económico de CONACyT Proyecto No. 50547 y al Proyecto PAPIIT No. IN110208, beca posdoctoral de la UNAM del 1/Sep/2009 al 31/Ago/2010.

Así mismo extendemos nuestro agradecimiento a los académicos y técnicos académicos: Jesús Antonio Díaz, Eric Flores, Víctor García, Francisco Ruiz, Hugo Tiznado.

**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE P(BUA-C-MMA)
INJERTADAS CON PANI:SS
PROCESABLES POR INKJET PARA SU APLICACIÓN EN SENSORES DE
VAPORES ÁCIDOS (ID 336)**

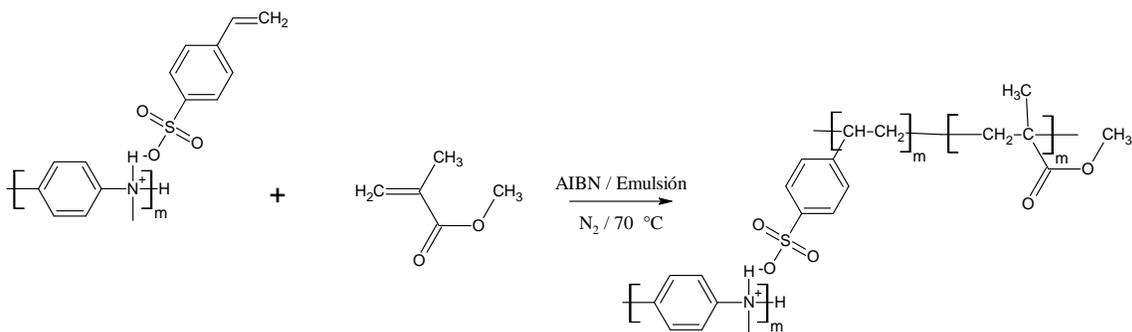
*Domínguez-Aragón, J.G. Mendoza-Payan, C. Hernández-Escobar, Alfredo
Marquez-Lucero.*

*Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), CONACYT, Miguel Cervantes 120, Complejo Industrial
Chihuahua, Chihuahua, Chih., CP, 31109, México.*

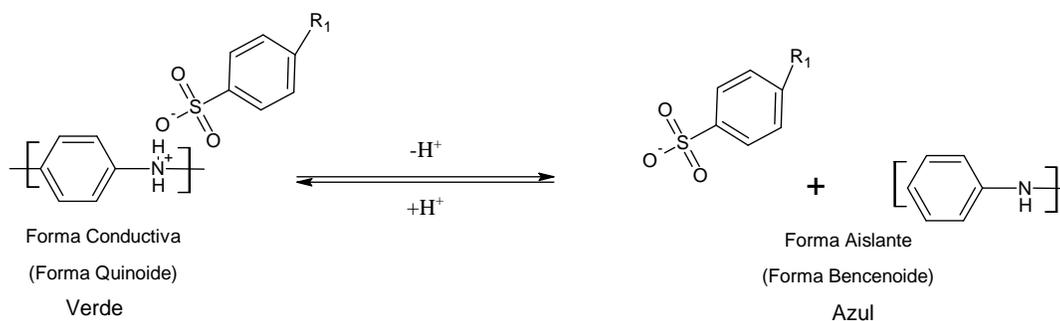
*Emails; angiedom89@hotmail.com, guerrero.mendoza@gmail.com, claudia.hernandez@cimav.edu.mx,
alfredo.marquez@cimav.edu.mx*

Resumen: En el presente trabajo, se muestra el desarrollo y evaluación de un sensor prototipo basado en la preparación de un copolímero injertado de P(BuA-c-MMA-i-PANI:SS). Dentro de la novedad del sensor, se encuentra la factibilidad de procesar tintas de este copolímero por medio de tecnología InkJet permitiendo obtener películas finamente aplicadas sobre sustratos plásticos, lo cual reduce notablemente el desgaste de este tipo de sensores por el carácter corrosivo de especies sensibles. Por otro lado, se presenta la evaluación electroquímica por EIS, así como un análisis del tamaño de partícula por microscopía de transmisión electrónica.

Introducción; Actualmente importantes avances en las técnicas de procesamiento de polímeros intrínsecamente conductores (ICP's) han sido realizados. El procesamiento de ICP's por InkJet (Inyección de tinta) es una técnica que comienza a ser explotada ampliamente, sin embargo, las necesidades del nivel de dispersión de las tintas de polímeros conductores son de nivel a escala nanométrica. En el presente trabajo se muestra el desarrollo de tintas de ICP's acrílicas con un tamaño de partícula nanométrico con excelente dispersión en tamaño que permite su procesamiento por InkJet. La técnica de síntesis consistió en el proceso de injercción de Polianilina funcionalizada con ácido estirensulfónico en un copolímero acrílico basado en acrilato de butilo y metacrilato de metilo empleando un sistema de polimerización en emulsión.



El copolímero injertado sintetizado, muestra interesantes propiedades eléctricas y ópticas cuando es expuesto a vapores de carácter ácido debido al siguiente fenómeno:



Esta serie de copolímeros muestran las mismas propiedades que el PANI agregando las deseables características de procesabilidad de los polímeros acrílicos, permitiendo la generación de películas delgadas de alta adhesión y homogeneidad. La factibilidad de generar cambios en conductividad eléctrica y color cuando es expuesto a medios ácidos nos permite emplear este material como un sensor. Por otro lado, el procesamiento de microfluidos por InkJet es una técnica de un reciente auge [1 -3] la cual tiene un alto potencial para generar películas delgadas sobre sustratos flexibles.

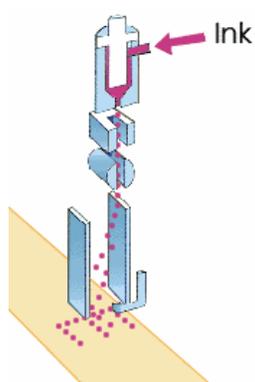


Figura 1. Tecnología InkJet.

En base a lo anterior el objetivo es desarrollar tintas copoliméricas de P(BuA-c-MMA-i-PANI:SS) con tamaño nanométrico, las cuales presenten procesabilidad por InkJet para el desarrollo de un prototipo de sensor totalmente plástico susceptible a la presencia de vapores ácidos.

Sección Experimental: La síntesis del complejo de PANI:SSNa fue realizada por medio de polimerización vía oxidativa en solución. Una mezcla de anilina funcionalizada con ácido estiren sulfonato de sodio fue polimerizada empleando persulfato de amonio como agente oxidante por un periodo de 2 horas. En una segunda etapa, la síntesis de nanopartículas fue realizada por polimerización en emulsión utilizando como monómeros acrilato de butilo y metacrilato de metilo, como surfactantes triton x-305, LESS y como iniciador el Azo-bis-isobutironitrilo (AIBN). Proceso fue realizado en un reactor de 3 bocas. El producto obtenido fue una tinta verde oscuro la cual fue posteriormente purificada y redispersada.

El tamaño de partícula fue determinado por TEM en un microscopio JEOL 300-S. Posteriormente, se depositaron películas de esta tinta por spray-coating sobre sustratos de vidrio, a los cuales se les practicó espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para

evaluar su conductividad en un arreglo de 3 electrodos empleando un contra electrodo de platino y un electrodo de Ag/AgCl.

Un cartucho de la serie HP DeskJet® 810c fue relleno con la tinta del copolímero conductivo y fue empleado para imprimir sobre un sustrato plástico flexible de Poliacetato de vinilo una delgada película.

Una delgada película de P(BuA-c-MMA-i-PANI:SS) fue depositada por InkJet sobre un sustrato de poliacetato de vinilo. Luego, se colocaron un par de electrodos de plata sobre el deposito. Este elemento fue evaluado en sus ópticas y eléctricas cuando fue expuesto a un vapor de HCl con una concentración de 160 ppm empleando mediciones de espectrofotometría y conductimetría en un espectrofotómetro Lambda 35 y un multímetro de precisión Agilent A34410, respectivamente.

Resultados: La Figura 2 muestra el tamaño de partícula del látex de P(BuA-c-MMA-PANI:SS), donde se puede ver que el tamaño de partícula esta entre 90 y 150 nm.

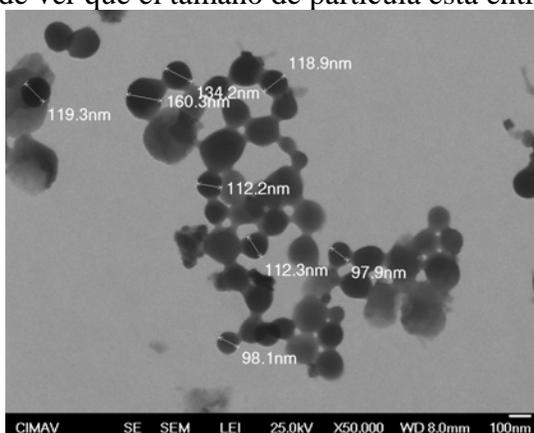


Figura 2. Micrografías por TEM para el látex de P(BuA-MMA-i-PANI:SS).

Por otro lado, la Figura 3 muestra la caracterización por EIS del deposito realizado con el látex, donde se puede ver claramente la conductividad del copolímero la cual esta en cerca de 70 Ohms en su forma conductiva (sal de emeraldina, verde).

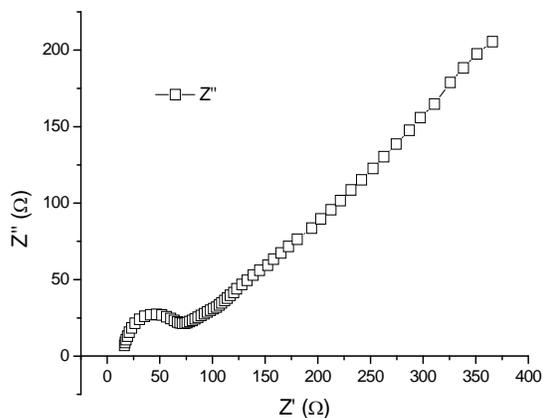


Figura 3. Análisis por EIS para películas de P(BuA-c-MMA-i-PANI:SS) depositadas sobre sustratos de vidrio.

La Figura 4 muestra la respuesta óptica del sensor cuando es expuesto, y retirado, a la presencia de vapores de ácido clorhídrico en términos de absorbancia empleando una emisión de luz con longitud de onda de 400 nm. Físicamente se pueden observar un cambio en la coloración del film en presencia de los vapores de ácido clorhídrico, debida al proceso de protonación – deprotonación de la unidad de polianilina (cambio de color de verde a azul).

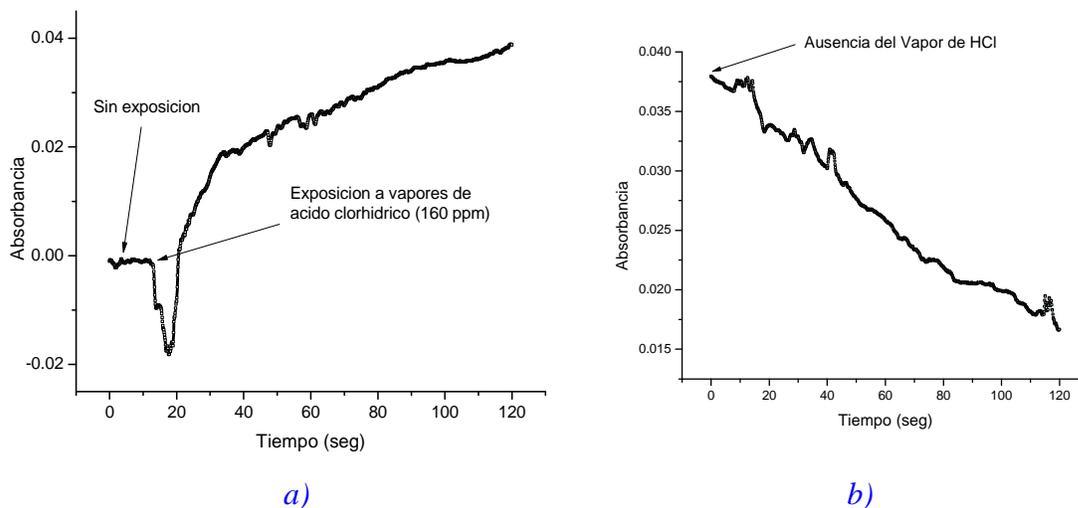


Figura 4. Respuesta óptica para el sensor cuando es expuesto, y retirado, a vapores de ácido clorhídrico. a) Durante la exposición, b) Después de la exposición.

Por otro lado la Figura 5 muestra la respuesta eléctrica debida al mismo fenómeno, considerando que la protonación del PANI aumenta la conductividad y la deprotonación la disminuye

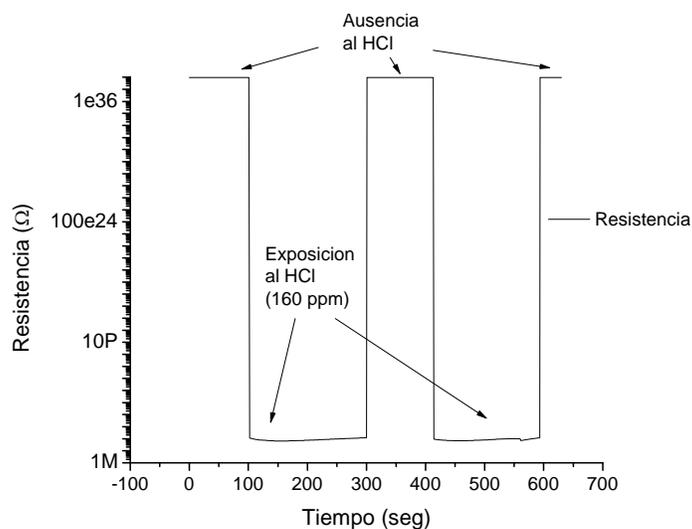


Figura 5. Respuesta eléctrica del sensor en ensayos de absorción y desorción de vapores de ácido clorhídrico.

Conclusión: La injercción de un ICP de PANI funcionalizado e injertado en copolímeros de P(BuA-c-MMA) por medio de polimerización en emulsión, permite obtener partículas con tamaño nanométrico con propiedades eléctricas y ópticas favorables para el desarrollo de sensores de vapores ácidos. Así también, debido a la escala de tamaño de dichas partículas y las propiedades intrínsecas de la matriz acrílica, este puede ser aplicado sobre sustratos plásticos flexibles por InkJet permitiendo obtener excelentes películas flexibles con una aceptable homogeneidad.

Referencias.

- [1] Chao-Hua Xue, Min-Min Shi, Hong-Zheng Chen, Gang Wu, Mang Wang, Preparation and application of nanoscale microemulsion as binder for fabric inkjet printing, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 287, Issues 1-3, 15 September 2006, Pages 147-152.
- [2] Yi Liu, Tianhong Cui, Kody Varahramyan, All-polymer capacitor fabricated with inkjet printing technique *Solid-State Electronics*, Volume 47, Issue 9, September 2003, Pages 1543-1548
- [3] Chil-Won Lee, Dong-Hun Nam, Yi-Sup Han, Kwang-Chun Chung, Myoung-Seon Gong, Humidity sensors fabricated with polyelectrolyte membrane using an ink-jet printing technique and their electrical properties, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 109, Issue 2, 14 September 2005, Pages 334-340.

MATERIALES COMPUESTOS E INGENIERÍA DE POLÍMEROS

COMPOSITES DE POLIETILENO Y FIBRA DE AGAVE COMO ADSORBENTE DE CROMO VI.

A.A Pérez Fonseca¹, J.R. Robledo Ortiz², H. Dávila¹, C. Gómez¹ and R. González Núñez¹

¹Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara Blvd. Gral. Marcelino García Barragán # 1451, Guadalajara, Jalisco, C.P. 44430, MEXICO, aaperezfonseca@gmail.com, haydeeds@yahoo.com, Cesar.GomezH@cucei.udg.mx, rubenglz@cencar.udg.mx, ²Departamento de Madera, Celulosa y Papel, Universidad de Guadalajara jorge.robledo@cucei.udg.mx

Resumen - En el presente estudio fue preparado un composite de polietileno de alta densidad y fibra de agave (*Tequilana* weber var. azul) recubierto de quitosana. Dicho material se utilizó para la adsorción por lotes de soluciones de Cr (VI) a 25°C. Se hicieron isotermas del sistema a cuatro diferentes pH's ajustándolas al modelo de Langmuir, presentando como resultado una capacidad de adsorción máxima de 200 mg Cr (VI)/g composite y encontrándose la mejor adsorción al pH más ácido. Se prepararon soluciones 0.1 M de HCl, HNO₃ y H₂SO₄ para regenerar el material, el mejor desorbente fue el H₂SO₄. Finalmente se hicieron adsorciones en continuo en una columna de L/D de 40, empacada con los composites, a pH 6 y diferentes flujos para encontrar el mejor tiempo de retención de la columna.

Introducción

Los compuestos a base de fibras naturales y materiales termoplásticos otorgan a la ingeniería de materiales nuevas opciones y soluciones en el desarrollo de productos[1]. El uso de fibras naturales tiene una gran aceptación debido a varias razones, entre las cuales están; bajo peso, son reciclables y reutilizables y no abrasivas [2]. La quitina es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza después de la celulosa; este polisacárido se encuentra en la cáscara de los crustáceos [3]. La quitosana es un derivado de la quitina y es un material ampliamente estudiado como adsorbente de metales pesados, sin embargo su manejo es complicado, dicho material reacciona con iones metálicos para formar quelandos o quelantes [4].

La obtención de un material adecuado, manejable y de bajo costo que se utilice como soporte para la quitosana, es fundamental para su aplicación en procesos de remoción de metales pesados de aguas contaminadas, debido a que la quitosana en soluciones ligeramente ácidas tiende a hincharse y, finalmente, a solubilizarse, por lo que su manejo es complicado.

Los metales pesados son contaminantes tóxicos que deben ser removidos de las aguas de desecho antes de ser descargadas al medio ambiente. Hay una variedad de tratamientos para realizar este proceso de remoción como son: a) el intercambio iónico, b) la precipitación, c) la electroquímica, d) la filtración y e) la adsorción [5]. En este estudio se pretende utilizar un compuesto hecho de polietileno de alta densidad y fibra de agave como soporte de la quitosana, para adsorciones de cromo (VI). El objetivo de este trabajo es preparar un composite recubierto con quitosana que sirva como empaque en una columna de adsorción.

Experimentación

Preparación del composite Los materiales utilizados para la elaboración del composite fueron: polietileno de alta densidad (PEAD, PADMEX 65050 de PEMEX), fibra de agave (*Tequilana* weber var. azul) obtenida de una compañía tequilera local y azodicarbonamida (ACA) como agente espumante de Sigma-Aldrich y óxido de zinc. 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 y 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. Se obtuvieron hilos de material compuestos los cuales fueron cortados para formar gránulos (pellets). Los composites obtenidos se trataron en una solución de hidróxido de sodio al 10% en peso, por 24 h y posteriormente en una solución de ácido acético al 2% vol. por tres horas. Dicho tratamiento se realizó con la finalidad de mejorar la interacción y adhesión entre la superficie del composite y la quitosana.

Recubrimiento de los composites con quitosana

Se preparó una solución de quitosana, al 2% en peso, disolviéndola en una solución de ácido acético al 2% vol. Una vez que se formó un gel, se colocaron 500 g de composites por cada 2.5 L de solución de quitosana. Se dejaron secar por siete días y finalmente se lavaron para retirar los excesos de quitosana.

Isotermas de adsorción

Para la preparación de las isotermas de adsorción se colocó 1 g de polímero compuesto en viales de 15 mL después se añadieron 10 mL de solución de cromo a las distintas concentraciones estudiadas (10, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 y 900 mg/L). Primeramente se determinó el tiempo al cual se llega al equilibrio, para ello se prepararon muestras a tres concentraciones 200, 500 y 700 mg/L. Se tomaron muestras a 1, 2, 3, 4, 5, 6, 12 y 24 horas. La adsorción se llevó a cabo a 25°C, manteniendo una agitación de 150 rpm. Posteriormente se determinó que el tiempo de equilibrio es de seis horas. Las isotermas se determinaron a dicho tiempo de equilibrio y se hicieron variando el pH utilizando valores de 4, 5, 6 y 7. El pH fue ajustado utilizando soluciones de hidróxido de sodio y ácido clorhídrico 0.1, 0.5, 1 y 2 M.



Figura 1. Vial con solución de Cr antes y después del equilibrio.

Después de transcurridos los tiempos de equilibrio se separó la solución del compuesto, las muestras deben ser almacenadas en medio ácido para ello se agrega una gota de ácido nítrico a cada muestra y se mantienen en refrigeración para después ser analizadas. Con los datos obtenidos se construyeron las isotermas de adsorción. Para cuantificar la concentración de cromo hexavalente de las soluciones antes y después de ser adsorbido en los pellets, se utilizó el equipo espectroscopia UV, mediante el método de Difenil carbazida [6]. Para hacer las lecturas se prepararon diluciones entre 0.005 y 1 mg/L.

La cantidad de metal adsorbida por unidad de masa del adsorbente (mg Cr (VI)/g compuesto), se define como:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M}, \quad (1)$$

donde C_0 es la concentración inicial (mg/L), C_e es la concentración en el equilibrio (mg/L), V (L) es el volumen de solución y M (g) es la masa de adsorbente [7].

Para la elaboración de las isotermas se utilizó el modelo de Langmuir [8].

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e}, \quad (2)$$

donde q_{\max} y b son las constantes de Langmuir.

El material con cromo fue desorbido en soluciones de ácido sulfúrico, nítrico y clorhídrico 0.1 M, con la finalidad de encontrar el mejor desorbente para el material.

Adsorción de cromo (VI) en una columna empacada

Se prepararon soluciones de cromo a partir de dicromato de potasio a distintas concentraciones con un pH de seis. Para las pruebas de adsorción se utilizó una columna de vidrio de 1.5 cm de diámetro y 60 cm de altura ($L/D = 40$). La solución de cromo se alimentó a la columna por medio de una bomba dosificadora, variando el flujo en función de la concentración inicial de cromo. Se tomaron muestras a distintos intervalos de tiempo hasta llegar a la saturación completa de la columna. Las muestras tomadas fueron analizadas con el método antes mencionado (Difenil carbazida).

Resultados y Discusión

Con los datos obtenidos en la experimentación por lotes, se realizaron las isotermas de Langmuir, graficando la concentración de equilibrio C_e (mg/L) contra la q_e cantidad de metal adsorbida por unidad de masa del adsorbente (mg Cr (VI)/g compuesto). En la figura 2 se muestra las isotermas a los distintos pH's y en la tabla 1 los parámetros obtenidos del modelo de Langmuir. Como se puede observar la adsorción es función del pH, a menor pH se tiene una mejor adsorción esto se debe a que en medio ácido la quitosana adopta una carga positiva la cual le permite atraer compuestos cargados negativamente [9]. Los aniones cromato se adsorben en medios ácidos debido a que pueden aportar un balance electrostático entre los sitios amina protonados y los iones metálicos [10].

En la figura 3 se presentan los análisis de FTIR-ATR del composite solo, con quitosana y con quitosana y cromo, en el espectro b) aparece una banda en la longitud de 1521 cm^{-1} , la cual no se observa en el espectro del composite solo esta banda corresponde a los

estiramientos de los grupos amina que es un grupo característico de la quitosana, dicha banda se ve modificada en el espectro c), esto se debe a que el cromo es adsorbido por dichos grupos amina de la quitosana [10].

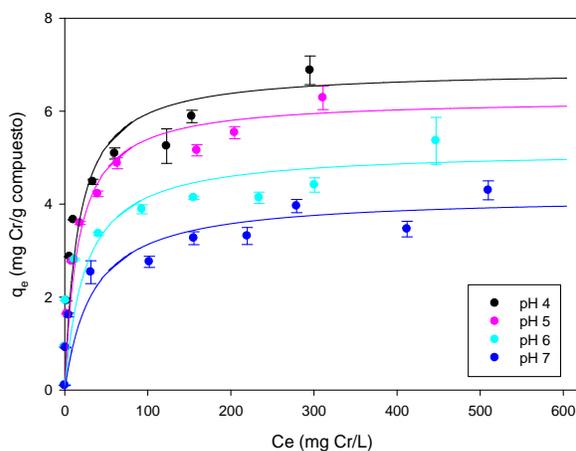


Figura 2. Isotermas de adsorción a 25° C ajustadas al modelo de Langmuir

Tabla 1. Parámetros del modelo de Langmuir

Parámetros	q_{max} (mg Cr/g compuesto)	b (L/mg)
pH 4	6.887	0.063
pH 5	6.269	0.062
pH 6	5.159	0.041
pH 7	4.175	0.030

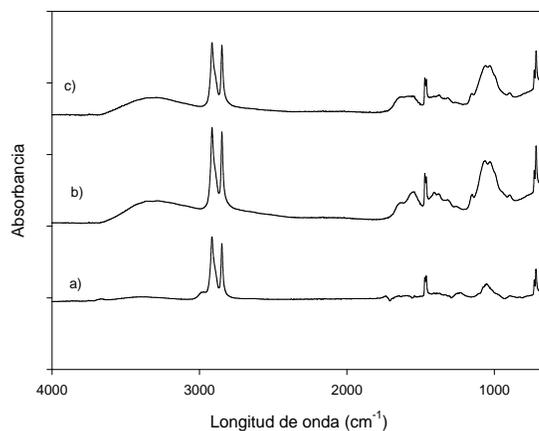


Figura 3. Espectros del composite a) sin quitosana b) con quitosana y c) con la interacción del metal.

En la figura 4 podemos observar los porcentajes de desorción donde se aprecia que el compuesto que mejor desorbe el material es el ácido sulfúrico, los otros ácidos desorben cantidades muy pequeñas y presentan un problema, tienden a disolver la quitosana. Por dicha razón se consideró utilizar soluciones de ácido sulfúrico para regenerar el material.

Adsorciones en continuo

Las adsorciones en continuo presentaron muy buenos resultados; a) el porcentaje de adsorción se incremento en comparación con los resultados obtenidos por lotes, b) el único parámetro importante a considerar en este tipo de adsorción es utilizar un tiempo de retención que sea suficiente para que el material adsorba al máximo. En la figura 5 tenemos una grafica de una adsorción en continuo con una concentración inicial de 100 mg/L, pH 6

y un flujo de 2 mL/min, la adsorción del material a estas condiciones fue de 5.73 mg Cr/g composite.

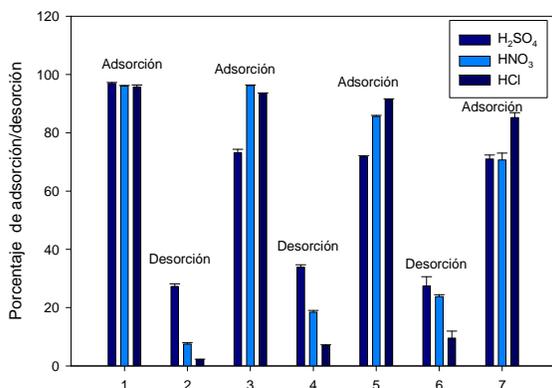


Figura 4. Porcentajes de adsorción y desorción

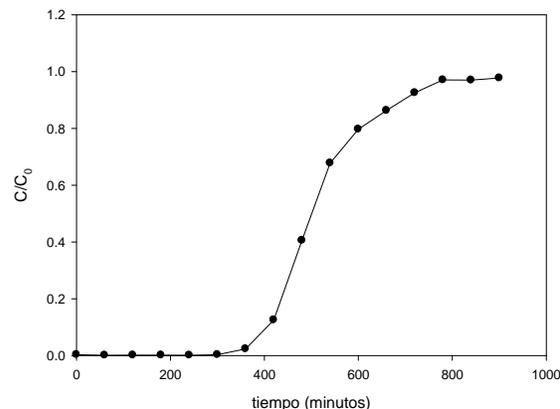


Figura 5. Adsorción en columna

Conclusiones

El presente estudio, nos permitió mostrar que el adsorbente preparado, se maneja de menor manera en una columna empacada. El composite preparado mostró una alta capacidad de adsorción; el valor máximo que se encontró fue aproximadamente de 200 mg Cr/ g quitosana dicho valor es alto en comparación con otros estudios previos. Las desorciones del material con cromo son más eficientes con ácido sulfúrico, existen otros ácidos como el nítrico y clorhídrico que desorben algunas cantidades de cromo pero la quitosana es soluble en estos ácidos lo cual afecta el material preparado. Las adsorciones en continuo en columna empacada muestran que pueden ser removidas grandes cantidades de cromo pero utilizando siempre un tiempo de retención, lo suficientemente grande para que la adsorción sea la máxima.

Referencias

1. S. E. Selke; I Wichman *Composites Part A: applied science and manufacturing*. 2004, 35 321.
2. P. Zadorecki; A.J. Michell *Polymer composites*, 10, 69.
3. C. Gerente; V.K.C. Lee; P. Le Cloirec; G McKay; *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2007, 41-127.
4. C.C. Peniche; L.W. Álvarez; W. Argüelles-Monal; *J. Appl. Polym. Sci.*, 1987, 46, 1147.
5. B. Chefetz; L. Sominski; M. Pinchas; T. Ginsburg; S. Elmachliy. E. Tel-Or; A. Gedanken *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 15179.
6. Eaton, A.D. and Franson, M.A.H, *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, Amer Public Health Assn, 2005.
7. V.M. Boddu; K. Abburi; J.L. Talbott; E.D. Smith; *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**, 4449.
8. L. Dambies; T. Vincent; E. Guibal *Water Research*, 2002, 36, 3699.
9. X. Sun; B. Peng; Y Ji; J Chen; D. Li *AICHE J.*, 2009, 55, 2062.
10. L. Dambies; T. Vincent; E. Guibal *Water Research*, 2002, 36, 3699.

MATERIALES COMPUESTOS FIBRO-REFORZADOS CON LA FIBRA FIBRA DE ARROZ.

Vázquez Rodríguez José Manuel¹, Gómez López Vianey² y Ramírez López Laura³

División Académica de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT)-jm670324@hotmail.com¹, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT) viany_517@hotmail.com², Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT), R/a Huapacal 2da sección, Jalpa De Méndez Tabasco, laura_85_rl@hotmail.com³.

Resumen –El desarrollo tecnológico, la demanda de nuevos productos y la generación de residuos, han influenciando directamente el estudio de materiales reforzados con fibras naturales. Las propiedades de estos nuevos materiales compiten con los tradicionales como el acero, el aluminio y el concreto para mortero, sus aplicaciones varían desde piezas estructurales hasta estructuras completas.

Los polímeros reforzados con fibras han remplazados a los metales en muchas aplicaciones. Uno de los más efectivos logros es la mejora de propiedades mecánicas de polímeros reforzados con fibras naturales. La idea principal de reforzar polímeros con este tipo de fibra es la reducción de costo y la introducción de nuevos materiales que sean capaces de sustituir los tradicionales aglomerados y algunas maderas. En esta investigación se hace un estudio de las propiedades mecánicas, como son tensión y flexión de un material compuesto, preparado con resina epóxica DER 331 (DOW Chemical) como matriz reforzada, endurecedor epóxico encamine 1768, resultando un material sólido el cual fue sometido a dichas pruebas mecánicas.

Introducción

El presente trabajo es dirigido al procesamiento y caracterización mecánica de los materiales compuestos a partir de residuos agrícolas, utilizando la fibra de arroz en resina, ya que las fibras sintéticas usadas como refuerzos en materiales compuestos tienen una geometría definida de tal forma que son capaces de ser embebidas en una matriz proporcionando una buena adhesión y conduciendo a una buena transferencia de carga. Se elaboraron probetas mezclando: resina epóxica DER 331 (DOW Chemical) como matriz reforzada, endurecedor epóxico encamine 1768 la relación fue de 270/30gr y 10% en peso de la mezcla fue de fibra de arroz. Las caracterizaciones mecánicas se realizaron en una maquina de pruebas universales; modulo de Young (Pa), esfuerzo de tracción y deformación por tracción.

El objetivo de realizar este análisis es encontrar nuevos materiales con mejores propiedades mecánicas usando fibras naturales que nos permitan el remplazo de materiales sintéticos.

Sección Experimental

La fibra natural de arroz fue previamente preparada (lavada, molida y tamizada) para llegar al mezclado con la resina (DER 331 de DOW Chemical) utilizando moldes rectangulares donde fue colocada la mezcla para el proceso de curado por 3 días, posteriormente fue desmoldada la placa para ser cortada y obtener las probetas a las medidas deseadas (1x1x10cm) y así ser sometidas al análisis.

Resultados y Discusión

El método de molienda diseñado y aplicado proporcionó un tamaño de partículas adecuado para un buen mezclado, por lo cual se logró una mezcla homogénea, sin burbujas, se observó la distribución de tamaños de partículas reforzantes así como su estructura superficial ya que el mezclado fue homogéneo. Además de obtener buenas propiedades mecánicas.



Fig. 1. Estructura superficial de la mezcla.

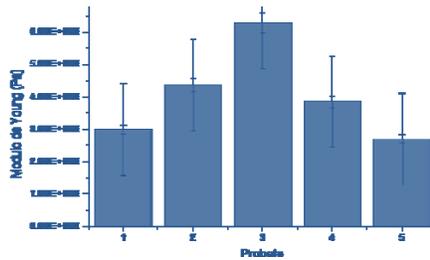


Fig. 2 Modulo de Young

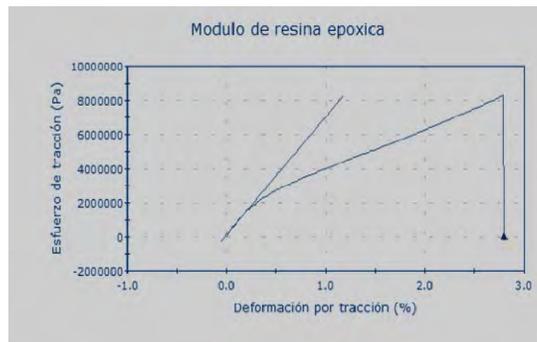


Fig. 3 Grafica de probeta 1 Esfuerzo de tracción y deformación por tracción.

Conclusiones

Las propiedades mecánicas demostraron que las probetas obtenidas de la mezcla de resina y fibra de arroz pueden ser utilizadas en la sustitución de materiales sintéticos y algunas maderas en donde se requieran cargas ligeras, además que resultaría factible comercializarla por su bajo costo.

Agradecimientos

Dr. José Manuel Vázquez Rodríguez. Profesor investigador. División Académica de Ingeniería y arquitectura de la Universidad Juárez de tabasco.

Dr. Miguel Ángel Rivera. Director de La División Académica de Ingeniería y Arquitectura.

Estudiante Vianey Gómez López, colaboradora en la investigación.

Consejo Estatal de Ciencia y Tecnología del Estado de Tabasco (CECYTET)

Referencias

1. Jones Robert M. Mechanics of composite materials. First edition, International student edition. Cap 2, 1980, 37-43.

2. G. V. Rodriguez, Tesis Materiales Compuestos Termoplasticos Fibro-Reforzados con los desperdicios del Banano (Gran enano cv), Universidad Juarez Autónoma de Tabasco, 2001.

3. P. J. Herrera Franco Venkatesh Rao, Laurence T. Drzal. Bond Strength measurement in composites analysis of experimental techniques. Composites Engineering. 2, 1992.

MATERIALES COMPUESTOS FIBRO-REFORZADOS CON LA FIBRA DEL BAGAZO DE LA CAÑA DE AZUCAR (SACCHARUM OFFICINARUM).

Vázquez Rodríguez José Manuel¹, Ramírez López Laura² y Gómez López Vianey³

División Académica de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT)-jm670324@hotmail.com¹, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT) laura_85_rl@hotmail.com², Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT), Ej. Manuel Vuelta y Rayón Teapa Tabasco, viany_517@hotmail.com³.

Resumen – El término de material compuesto es usado para describir combinaciones macroscópicas de dos o más materiales. Los materiales compuestos se obtienen mediante la combinación de diferentes materiales, cada uno con propiedades particulares. En un amplio sentido, un material compuesto es aquel que contiene dos o más fases distintas, siendo restringida para aquellos materiales en donde una de las fases, usualmente fibras, funciona como agente de refuerzo. El material resultante presenta propiedades diferentes a las de sus constituyentes. La siguiente investigación tiene como finalidad la elaboración de probetas de resina y endurecedor epóxico y mejorar sus propiedades mecánicas reforzándolas con la fibra del bagazo de la caña de azúcar. Así mismo se analizaron las propiedades mecánicas respectivamente.

Introducción

Un cuerpo integrado por más de un material se llama compuesto. Uno de los más efectivos logros es la mejora de las propiedades mecánicas de polímeros reforzados con fibra naturales. En esta investigación se estudia las propiedades mecánicas y la factibilidad de obtener materiales compuestos fibro-reforzados, se elaboraron 5 probetas de la mezcla: resina epóxica DER 331 (DOW Chemical) como matriz reforzada, endurecedor epóxico encamine 1768 la relación fue de 264/38.5 y 10% en peso de la fibra del bagazo de la caña de azúcar, las caracterizaciones mecánicas se realizaron en una maquina de pruebas universales INSTRON modelo 3384; carga de rotura (N), modulo de Young (Pa) y deformación (mm/mm).

Sección Experimental

En la presente investigación se hace un estudio de las propiedades mecánicas a partir de probetas con resina epóxica y endurecedor epóxico fibro- reforzadas con la fibra del bagazo de la caña de azúcar, se hicieron 5 formulaciones basadas en la fracción peso del material reforzante. La fibra de la caña de azúcar fue previamente preparada; tamizada, lavada y secada a vacio 60 °C, para un posterior mezclado favorable, el proceso de curado por cada probeta fue de 72 hrs. Finalmente se utilizó la máquina de pruebas universales para la caracterización del material.

Resultados y Discusión

El mezclado se facilito al eliminar la humedad contenida en la fibra del bagazo de caña, evitando de esta forma las burbujas en el material compuesto, esto permitió una buena homogenización de las partículas de la fibra obteniendo placas con buenas propiedades mecánicas.

Figure X –



Fig. 1 Probeta obtenida con la mezcla de la fibra de la caña de azúcar.

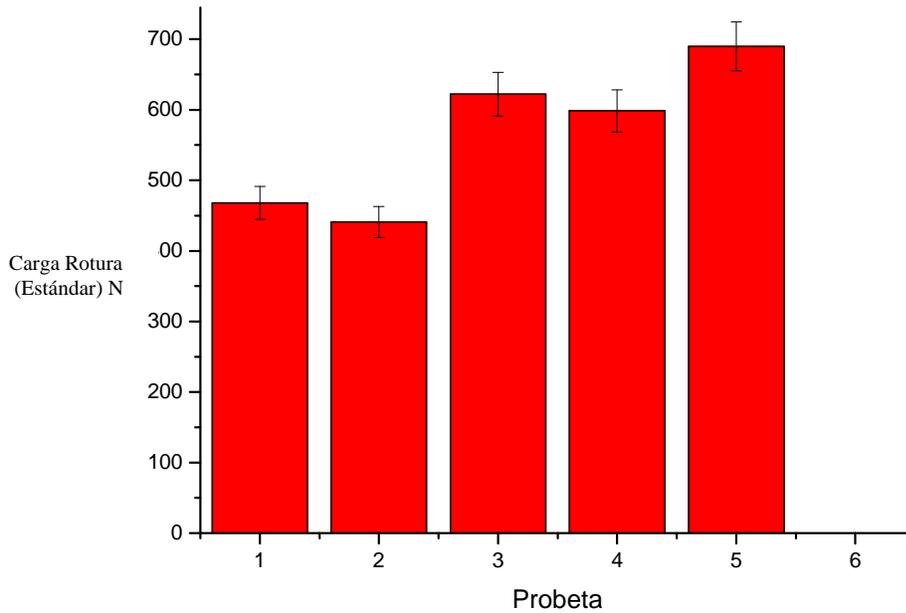


Fig. 2 Grafica de carga de Rotura.

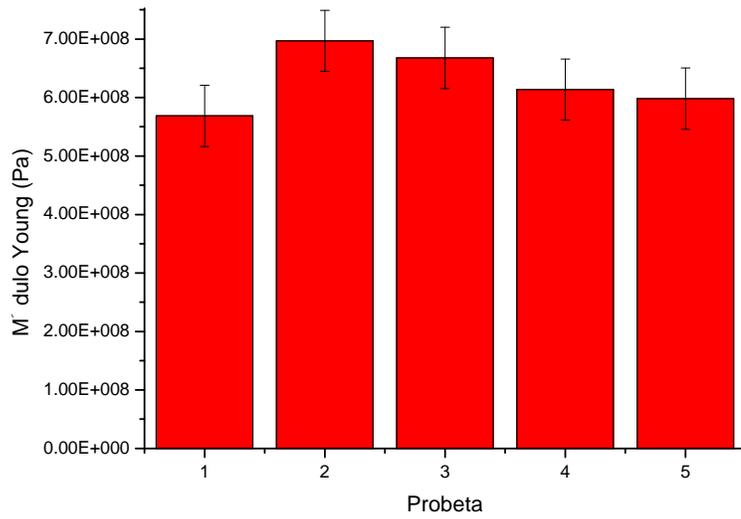


Fig. 3 Grafica de modulo de Young

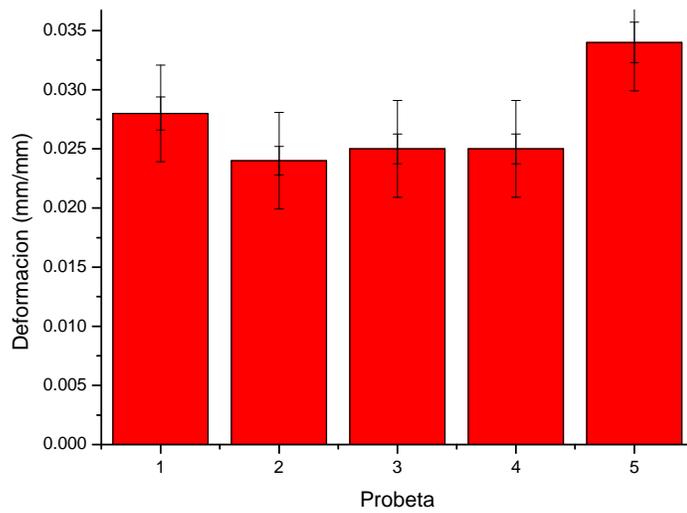


Fig. 4 Grafica de deformación

Conclusiones

La fibra del bagazo de la caña puede ser utilizado como materiales de refuerzo para la elaboración de materiales compuestos, sus propiedades mecánicas varían muy poco esto demuestra que pueden ser utilizados en la sustitución de materiales sintéticos, en la industria automotriz y naviera para el diseño de estructuras secundarias, como tableros para carrocerías, equipos deportivos especializados y sustituir los tradicionales aglomerados y algunas maderas.

Agradecimientos

Dr. José Manuel Vázquez Rodríguez. Profesor investigador. División Académica de Ingeniería y arquitectura de la Universidad Juárez de tabasco.

Dr. Miguel Ángel Rivera. Director de La División Académica de Ingeniería y Arquitectura.

Estudiante Laura Ramírez López, colaboradora en la investigación.

Consejo Estatal de Ciencia y Tecnología del Estado de Tabasco (CECYTET)

Referencias

- 1. Madhukar Vable., Mechanics of materials, ED.; Oxford University Press, first edition in 2002.**
- 2. G. V. Rodriguez, Tesis Materiales Compuestos Termoplasticos Fibro-Reforzados con los desperdicios del Banano (Gran enano cv), Universidad Juarez Autónoma de Tabasco,2001.**

"274" EFECTO DE LA ABSORCIÓN DE AGUA SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS DE COMPUESTOS POLIPROPILENO-MADERA.

Jorge R. Robledo-Ortíz, jorge.robledo@cucei.udg.mx, Universidad de Guadalajara, Mexico; Fredy Quintana-Uscamayta, fredy66@gmail.com, Universidad de Guadalajara, Antonio Silva-Guzmán, Universidad de Guadalajara; Ruben González-Núñez, Universidad de Guadalajara; Francisco Fuentes-Talavera, Universidad de Guadalajara.

Los compuestos plástico-madera (WPC's) han tenido un crecimiento constante en los mercados de la construcción y mueblería principalmente por su aplicación en exteriores, debido a su durabilidad y como alternativa de productos amigables con el ambiente. Sin embargo son susceptibles a degradación por la exposición a humedad, donde conocer el comportamiento de las manufacturas al uso en exterior es importante para la mejor comprensión y expansión de las aplicaciones. En la presente trabajo se estudió el desempeño de los WPC's polipropileno-partículas de pino formulados con diferentes tamaños de partículas, proporciones plástico/madera y la aplicación de un agente acoplante (MAPP), los cuales fueron procesados por inyección; se evaluaron los efectos de la humedad sobre la apariencia, propiedades físicas y mecánicas, así como la mejor formulación para espacios húmedos. Los compuestos inmersos en agua muestran disminución de sus propiedades físicas y mecánicas en función del diseño de formulación y tiempo de exposición debido a la formación de microgrietas en la matriz polimérica y espacios en la interface polímero-partícula, además la alteración de su apariencia. En general, en compuestos con mayor proporción de madera (50%) y mayor tamaños de partícula (mesh 60) resultaron ser más susceptibles a la degradación por exposición a humedad, lo cual reduce su tiempo de servicio de material compuesto.

PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS DE MATERIALES COMPUESTOS PEBD-RESIDUO DE MADERA PREPARADOS POR INYECCIÓN Y COMPRESIÓN.

Robledo-Ortiz J.R.¹, Sánchez-Padilla M.², Silva-Guzmán J.A.¹, González-Núñez R.², Fuentes-Talavera F.J.¹

¹ *Departamento de Madera, Celulosa y Papel, Universidad de Guadalajara. Carretera Guadalajara-Nogales km 15.5, Las Agujas, Zapopan, Jalisco, C.P. 45510, MEXICO – jorge.robledo@cucei.udg.mx;*

² *Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco, México*

Resumen – La industria de los compuestos plástico-madera conocidos también como WPC (por sus siglas en inglés, Woodfiber Plastic Composites) ha tenido un desarrollo relevante en las últimas décadas. Millones de toneladas de polímeros sintéticos son desechados cada año así como una gran cantidad de desperdicios de madera provenientes de aserraderos e industrias muebleras. En este sentido, el estudio de la formulación, procesamiento y caracterización de materiales compuestos preparados a partir de materias de desecho tiene un papel fundamental en el desarrollo de esta industria. En este trabajo se presenta la determinación de propiedades físicas y mecánicas de materiales compuestos preparados con polietileno de baja densidad y desechos de pino utilizando distintas relaciones polímero-madera y distintos tamaños de partícula. Se realizaron pruebas mecánicas así como observaciones en SEM para probetas preparadas por dos distintos métodos de procesamiento: inyección y moldeo por compresión.

Introducción

Los materiales compuestos de plástico-madera o plástico-fibras naturales (WPC) es uno de los segmentos de mercado con más desarrollo en países como Estados Unidos, Canadá y la Unión Europea, con más del 25 % de crecimiento por año desde 1998 [1]. Sin embargo, en México es una industria que aún se encuentra relativamente en el inicio de su desarrollo.

El aspecto económico es el principal factor en el desarrollo de los WPC. Las fibras naturales y las partículas de madera tienen un costo de un tercio el costo de la fibra de vidrio, el cual es un relleno común en la producción de materiales compuestos [2]. La combinación de las fibras naturales y resinas poliméricas ofrece la posibilidad de obtener una amplia gama de productos por los distintos métodos de procesamiento utilizados en polímeros, como extrusión, inyección y moldeo por compresión.

Un WPC se refiere a cualquier material compuesto (composite) que sea una mezcla de fibras naturales o madera y polímeros termoplásticos o termofijos. El objetivo de producir un composite es obtener un producto que combine las características de ambos componentes, madera y polímero [3]. La adición de fibras naturales generalmente incrementa la estabilidad térmica y algunas propiedades físicas y mecánicas de la matriz polimérica original mientras que una desventaja importante es la susceptibilidad a la absorción de humedad y el ataque por microorganismos [4]. Por otra parte, la inclusión de

fibras naturales reduce la cantidad de material polimérico necesario el cual es generalmente más costoso [5].

En el presente estudio se determinaron las condiciones de procesamiento así como propiedades físicas y mecánicas de mezclas de polietileno de baja densidad con residuos de madera de distinto tamaño de partícula preparadas a distinta concentración y utilizando dos métodos de procesamiento, inyección y moldeo por compresión.

Experimentación

Materiales

Los materiales utilizados en el presente estudio fueron polietileno de baja densidad y residuos de madera de pino (de sierra, cepillo y aserradero) con distinto tamaño de partícula, mallas 60 y 100. Se prepararon mezclas por extrusión de distinta composición y tipo de partícula según se muestra en la Tabla 1. Las mezclas fueron proporcionadas por una empresa maderera local con el objetivo de la evaluación de las propiedades de los materiales para determinar aplicaciones potenciales.

Muestra	Composición (% madera)	Malla	Fuente
20% M-100-C	20	100	Cepillo
30% M-100-C	30	100	Cepillo
50% M-100-C	50	100	Cepillo
40% M-60-S	40	60	Sierra
50% M-60-A	50	60	Aserradero

Moldeo por compresión

Se prepararon tableros de 35 cm × 35 cm por medio de una prensa. El equipo tiene un control de temperatura hasta 300 °C y una presión de operación de hasta 200 bar. Se utilizó una carga de material de 700 g de mezcla en un maco el cual se precalienta en el equipo hasta 100 °C sin presión durante 5 min. Posteriormente se lleva hasta los 160 °C y una presión de 60 bar durante 10 min. Finalmente se enfría hasta 80 °C antes de llevar a cabo el proceso de desmoldado.

Moldeo por inyección

Se prepararon probetas para pruebas e impacto en una inyectora NISSEI ES1000. Se determinaron las condiciones de inyección con las cuales fue posible procesar el material compuesto a concentraciones hasta de un 50% de material lignocelulósico. Dichas condiciones de inyección fueron: perfil de temperatura 160/170/185/200°C; presión de inyección 70 MPa, presión de retención 63 Mpa; tiempo de inyección 6 segundos, tiempo de retención 6 segundos, tiempo de enfriamiento 18 segundos, la temperatura del molde se mantuvo a 17°C, velocidades de inyección (mm/s): $V_1=8$, $V_2=5$, $V_3=8$ y cantidad de carga de mezcla por pieza son 35 mm.

Pruebas mecánicas de impacto

Las pruebas de impacto se llevaron a cabo con un impactador Gardner según la norma ASTM D5420-04 utilizando 20 muestras para cada formulación. La geometría de las probetas es rectangular con dimensiones de 39 mm de ancho por 79 mm de largo y un espesor promedio de 4.43 mm y 2.56 mm para las muestras preparadas por compresión e inyección respectivamente. El molde del equipo de inyección es el de la probeta requerida, en cambio en el caso de los tableros es necesario el corte del mismo para obtener las las muestras.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Con el objetivo de observar la distribución y orientación de la fase dispersa (partículas de pino) en la matriz (PEBD) se tomaron micrografías del material compuesto preparado por ambos métodos de procesamiento. Las mezclas fueron enfriadas sumergiéndolas en nitrógeno líquido e inmediatamente fueron fracturadas para conservar la morfología del material. Las micrografías fueron obtenidas por medio de un HITACHI Tabletop Scanning Electron Microscope TM-1000.

Resultados y Discusión

Las figuras 1 y 2 muestran la energía media de falla (EMF) para polietileno de baja densidad puro y las mezclas preparadas por inyección y compresión respectivamente. Se tiene la energía requerida para la falla de cada uno de los materiales que fueron preparados por inyección y compresión, en donde se observa que conforme se aumenta la composición de fibra, el material compuesto exhibe poca flexibilidad y los segmentos de las moléculas son incapaces de desenredarse y responder rápidamente a la aplicación de un esfuerzo mecánico repentino, por lo que produce una fractura.

Para ambos métodos de procesamiento se presenta una tendencia negativa conforme se aumenta la composición de madera. Esto se debe a la interfase entre los dos componentes, la unión de la fase matriz con la fase dispersa es muy pobre ya que la matriz es de naturaleza hidrofóbica y la fase dispersa hidrofílica, provocando que existan más espacios entre estas fases, notando que a mayor cantidad de fibra mayores espacios entre las fases y la energía sea disipada por dichos espacios.

Para el caso de inyección, el polietileno presenta una EMF de aproximadamente 4200 J/m. Es posible observar que la EMF disminuye hasta cerca de los 1100 J/m con un contenido de 20 % de madera. Por otra parte, conforme la concentración se incrementa existe una disminución pequeña para ambos tamaños de partícula, excepto en el caso de 50% malla 100 donde la disminución fue de casi un 30%.

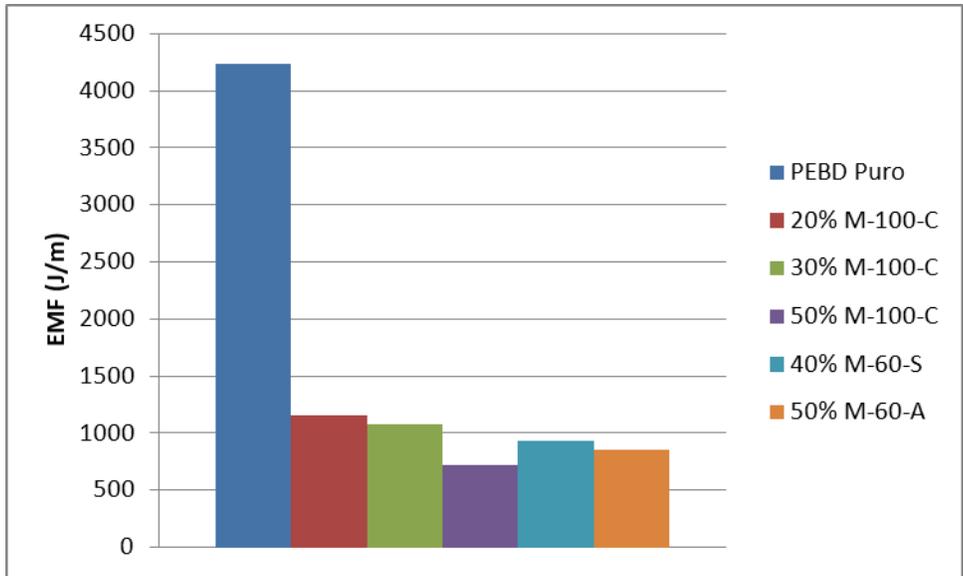


Figura 1.- Energía medida de falla para muestras preparadas por inyección.

En el caso de las mezclas preparadas por moldeo por compresión el efecto de la adición de fibra no provocó una disminución tan drástica en la EMF comparado con el procesamiento por inyección. En este caso, el polietileno puro presentó una EMF aproximadamente de 5100 J/m y la mezcla con 20% de madera de cerca de 2200 J/m. El aumento en la composición de material lignocelulósico tuvo un efecto mayor en la disminución de la EMF mucho mas evidnete que en las muestras preparadas por inyección para ambos tamaños de partícula utilizados.

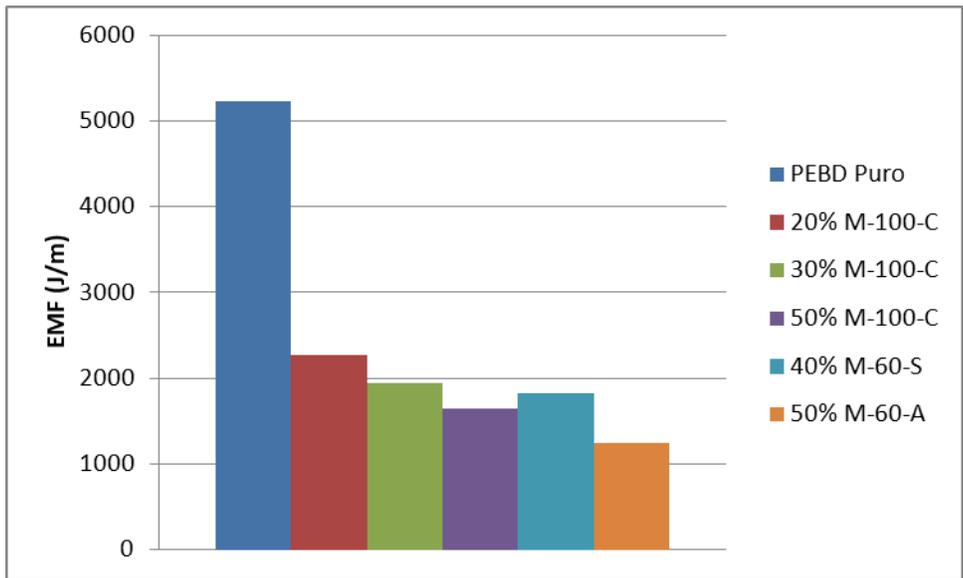


Figura 2.- Energía media de falla de muestras preparadas por moldeo por compresión.

En la figura 3 se muestran las micrografías obtenidas del composite para ambos métodos de procesamiento. En los dos casos es posible observar las fibras dispersas en la matriz de polietileno así como una interfase clara entre ambos materiales. La adhesión en dicha interfase no es óptima lo cual explica la disminución en la EMF durante las pruebas de impacto.

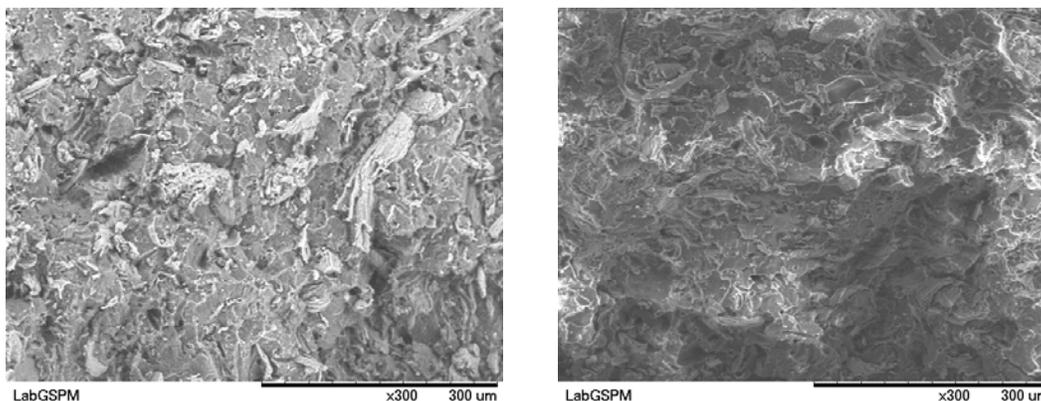


Figura 3.- Micrografías obtenidas por SEM del material compuesto 20% M-100-C procesado por compresión (izquierda) y por inyección (derecha).

Conclusiones

Fue posible procesar el material compuesto de residuos de madera y polietileno de baja densidad por moldeo por compresión y por inyección hasta una concentración de 50% madera y 50% polímero. Las pruebas de impacto señalan que la adición del material disminuye la EMF de la matriz polimérica original, lo que es debido a la baja compatibilidad entre ambos materiales lo que puede mejorarse utilizando un agente acoplante. Los resultados presentados son preliminares y el desarrollo del estudio se dirige a la determinación de las propiedades mecánicas de flexión y tracción y el efecto de utilizar compatibilizantes y dispersantes en las mismas, así como estudios de intemperismo.

Referencias

1. Morton, J., Quarmley, J. and L. Rossi. Proceedings 7th International Conference on woodfiber-plastic composites. 2003, Forest Products Society. Madison, WI.
2. Global Hemp. 2000, Global Hemp News. June.
http://www.globalhemp.com/News/2000/June/north_american_demand_for.shtm
3. Wolcott, M. Proceedings 30th International Particleboard/Composite Materials Symposium. 1996, Washington State University.
4. Clemons, C. M. 3rd International Wood and Natural Fibre Composites Symposium. 2000. Kassel / Germany.
5. Oksman, K. and C. Clemons. *Journal of Applied Polymer Science* 1998, 67, 1503.

INFLUENCIA DEL POLIMERO SBS Y MONTMORILLONITA MODIFICADA EN MEZCLAS ASFALTICAS

B. A. Salazar Cruz¹, R. Antonio Cruz^{1*}, J. L. Rivera Armenta¹, A. M. Mendoza Martínez¹, M. Y. Chávez Cinco¹, G. Hernández Zamora²

¹División de Estudios de Posgrado del ITCM, J. Rosas y J. Urueta S/N Col. Los Mangos, Cd. Madero, Tam. México. - beatrizadriana1973@hotmail.es - rantonio70@yahoo.com - jlriveraarmenta@yahoo.com.

²Dynasol Elastómeros S.A. de C.V. Carretera Tampico-Mante km 28.5 C.P. 89000 corredor industrial Tam. Altamira México. - ghernandez@dynasol.com.mx.

El asfalto tiene un rol predominante en la construcción de carreteras por sus excelentes propiedades viscoelásticas, sin embargo, presenta un comportamiento líquido a altas temperaturas y quebradizo a bajas temperaturas. Para mejorar sus características es necesario adicionar aditivos que modifiquen sus propiedades como lo son, polímero y arcillas por mencionar algunos.

En este trabajo se utilizó un asfalto AC20 modificándolo con una montmorillonita organomodificada (AMMT) derivada de la intercalación de un hidroxilioligómero de aluminio dentro de la montmorillonita (MMT) y como tercer componente un polímero radial SBS (estireno-butadieno-estireno). El asfalto fue modificado con 5% de SBS y 1, 3, 6 y 9% en peso de MMT y AMMT, analizando su dispersión por microscopía epifluorescente. Las principales propiedades estudiadas en la mezcla asfáltica fue su morfología, reología, punto de ablandamiento, viscosidad y estabilidad de almacenamiento. Los diferentes contenidos de MMT y AMMT presentaron un incremento en el punto de ablandamiento, en la viscosidad a altas temperaturas, así como en los módulos complejos, sin embargo la propiedad de penetración sufrió un decremento, La estabilidad de almacenamiento presentó también una mejora significativa con la AMMT. Los resultados anteriormente mencionados ayudan directamente a la resistencia por deformación térmica.

Introducción

Los asfaltos son ampliamente utilizados como agregados en carpetas asfálticas, desafortunadamente la deformación a altas temperaturas y al agrietamiento a bajas temperaturas del cemento asfáltico es debido a la susceptibilidad térmica que este presenta, lo que limita su aplicación. Por esta razón es necesario modificarlo, siendo los polímeros una solución a este problema. Los polímeros estireno-butadieno-estireno (SBS), son posiblemente los más adecuados para la modificación del asfalto. En términos generales, los asfaltos modificados con polímero mejoran sus propiedades, como minimizar su susceptibilidad a la temperatura, aumentar su intervalo de plasticidad y respuesta elástica, al igual que mayor resistencia al envejecimiento (Heshmant, 1995).

Sin embargo, los asfaltos modificados con polímeros, son cotosos, algunos presentan incompatibilidad, dificultan la operación y están destinados a separarse cuando son almacenados a alta temperatura. Para resolver este problema se han realizado muchas investigaciones, como lo es la adición de carbón activado, pero el proceso de reacción en la mezcla no ha sido controlado fácilmente y la técnica de proceso es por demás complicada.

Se ha descubierto que las arcillas de silicato son un tipo de mineral de bajo costo y de gran abundancia, los cuales están constituidos de una capa laminada de silicatos tetraédricos unidos a una lámina de hidróxidos octaédricos.

En esta investigación, se realizaron mezclas de asfalto con polímero SBS y se mezclaron con MMT y AMMT con diferentes proporciones. Los efectos de la MMT y AMMT en las propiedades físicas, el comportamiento dinámico reológico y su estabilidad térmica en las mezclas asfálticas fueron estudiados.

Sección Experimental

Para este estudio se utilizó un asfalto proporcionado por PEMEX madero, clasificado como AC20. Se preparó una arcilla mineral (Dur) de Durango México, la cual se intercalo adicionando una solución oligomérica de Aluminio, se filtró y se eliminó la humedad a 40,70 y 120°C por periodos de 12 horas, por último se calcinó a 300 y 500°C con una rampa de 3°C/min con el objetivo de estabilizar los pilares de la arcilla. También se utilizó un copolímero radial SBS, con una concentración de estireno en bloque del 30% y un contenido de poliestireno libre menor del 1%.

La modificación de los asfaltos fue realizada usando un mezclador mecánico con bajo esfuerzo de corte, realizando la mezcla a 1500 rpm y 180°C, adicionando los materiales en los distintos porcentajes hasta su total dispersión. Las propiedades físicas de las mezclas asfálticas incluyen punto de reblandecimiento (ASTM D36), penetración a 25°C (ASTM D5) y viscosidad brookfield (ASTM 4402).

La prueba de estabilidad térmica se realizó colocando 50 g de muestra en un tubo de aluminio de 32mm de ϕ x 160mm de altura, y se posiciono de manera vertical en la estufa a 163°C por 48 h, donde la diferencia entre la sección superior e inferior se determina por punto de reblandecimiento.

Las mediciones dinámico reológicas, se desarrollaron en un reómetro de corte dinámico con una geometría plato-plato (25mm de ϕ). Se realizaron barridos de temperatura de 64°C hasta la temperatura de falla con una frecuencia de 10 rad/s y 12% de deformación.

Resultados y Discusión.

Los análisis de los difractogramas de DRX para las muestra analizadas, identificadas como MMT, MMT decantada y AMMT, indican principalmente la presencia de fases cristalinas que son: montmorilonita y cuarzo, Figura.1. Los datos indican un alto grado de cristalinidad para la montmorilonita que concuerdan con los difractogramas de (Jianying y col., 2007). El primer pico, se asigna para d_{001} el cual cambia a un ángulo más bajo de la escala 2θ para la AMMT, esto sucede cuando es ampliado el espacio interbasal entre las capas de la MMT por el ion metálico que se le introdujo en la modificación. Este espacio puede ser calculado de acuerdo a la ecuación de Bragg: $2 d \sin \theta = \lambda$ (ecuación 1).

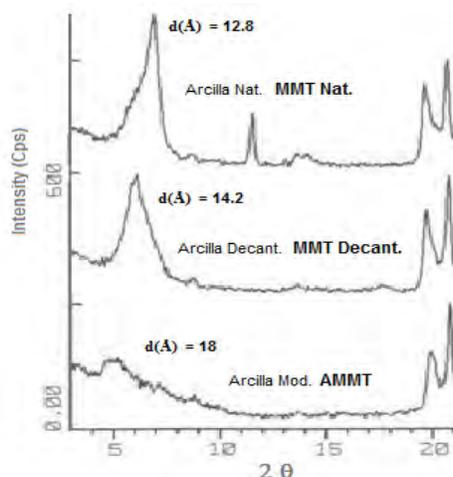


Figura 1. Difractogramas de RX de MMT Nat, MMT Decant. y AMMT.

Estos resultados pueden explicar la diferencia de microestructura entre la MMT y la AMMT, la cual aumenta espacio después de la calcinación de 12.8 a 18 Å, la estructura de la arcilla se contrae dejando su abertura final fija, otorgada por el catión metálico que se encuentra intercalado entre sus láminas.

Las mezclas se realizaron con 5% de polímero SBS y diferentes cantidades de MMT y AMMT, analizando la variable de adición de los materiales, realizando primeramente el fundido del asfalto y mezclándolo con SBS hasta su total dispersión seguido de la adición de las diferentes proporciones de arcilla considerando esto como el PROCESO No.1, además también se realizó la mezcla en forma inversa primero la arcilla y después el polímero llamando esto el PROCESO No.2.

Los datos obtenidos en la prueba de estabilidad mostraron (ver Figura 2) que el asfalto modificado con la arcilla AMMT presenta una mejora con respecto a la mezcla de asfalto con polímero SBS, y conforme aumenta el porcentaje de arcilla en el proceso de mezclado 2 esta diferencia va disminuyendo, sin embargo en el proceso de mezclado 1 la tendencia es contraria, esto podría deberse a un entrecruzamiento entre los materiales y esto puede corroborarse con el aumento en la viscosidad.

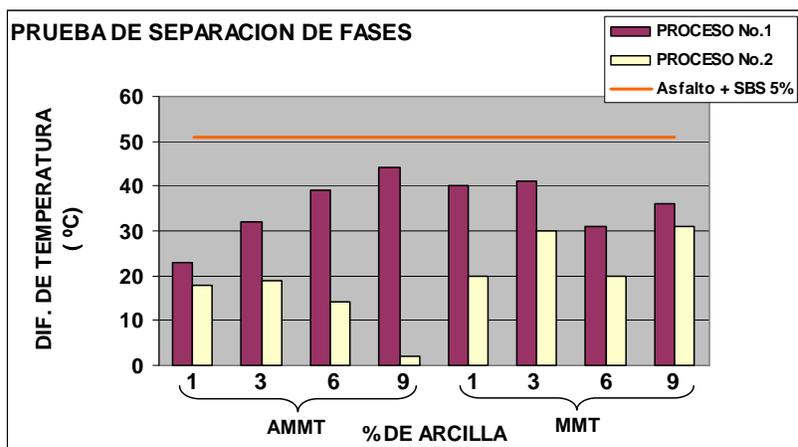


Figura 2. Efecto de la MMT y AMMT en la prueba de separación de fases.

En las propiedades físicas de la muestra podemos observar cómo se presenta el efecto de las diferentes concentraciones de la arcilla, el punto de reblandecimiento de la mezcla con AMMT en el proceso 2, presenta una clara tendencia de aumento de este parámetro a bajas concentraciones, además se nota claramente el incremento del valor al compararla con la arcilla MMT, de manera contraria en la prueba de penetración a 25°C se observa un decremento con el aumento del contenido de la arcilla AMMT y todavía la tendencia es más clara en el proceso de mezclado No.2, esto nos da pauta para sugerir que, la mejor manera de realizar la mezcla es por el proceso de mezclado No.2. En la figura 3 y 4 se observa que la viscosidad de la mezcla incrementa con el 1% de AMMT y después ya no se observa ningún efecto, lo que nos lleva a establecer que la mezcla tiene un buen comportamiento a bajas concentraciones.

Tabla 1. Efecto de la MMT y AMMT en las propiedades físicas del asfalto.

DESCRIPCIÓN DE MUESTRA		MMT		AMMT		VISCOSIDAD BROOKFIELD (Cp) AMMT			
		R&B**	Pen.*	R&B**	Pen.*	135(°C)	160(°C)	135(°C)	
VARIABLES A CONSIDERAR	ASFALTO VIRGEN	41	78	41	78	520	187.5	75	
	ASFALTO + 5% SBS	63	35	63	35	5125	700	250	
5 % SBS	PROC. No.1	1	76	31	93	30	6550	1600	537.5
		3	81	30	89	31	5963	1300	312.5
		6	83	41	73	28	3650	1063	337
		9	92	34	91	35	4912	1063	312.5
	PROC. No.2	1	74	34	89	19	11150	2588	700
		3	90	22	92	18	10263	2275	612.5
		6	91	31	86	24	10850	2213	587.5
		9	90	33	87	30	2662	775	275

**R&B Punto de reblandecimiento

*Pen. Penetración 25°C.

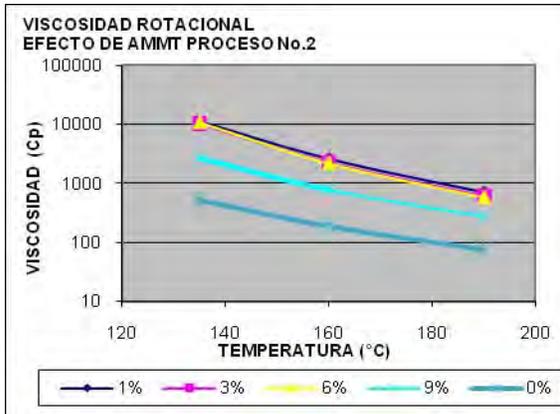


Figura 3. Efecto de viscosidad en el proceso No. 2 con AMMT

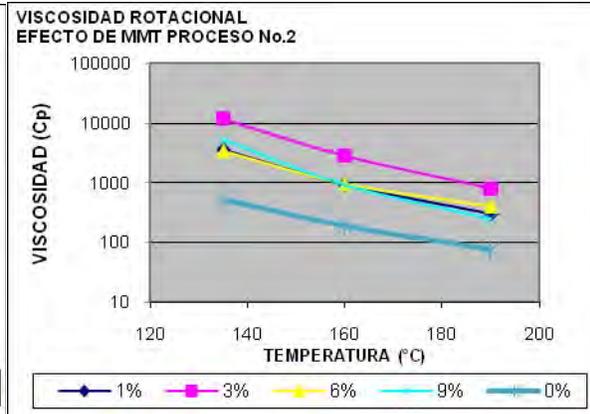


Figura 4. Efecto de viscosidad en el proceso No. 2 con MMT

El detalle de la dispersión de la mezcla se presenta en la tabla 2, donde la fase rica en asfalto aparece oscura o negra, mientras que la fase rica en polímero y arcilla aparece clara. En las mezclas con AMMT se observa al final una fase continua entrelazada y cambia conforme aumenta el porcentaje de esta. La morfología que resulta del efecto entre la arcilla y el asfalto se presenta por la composición del asfalto y los diferentes contenidos de la arcilla en este.

Tabla 2. Detalle de la microscopia en el proceso de mezclado con óptica 50x.

Tempo (MIN)	30	60	90	120	150	180
Asfalto + SBS al 5%						
Asfalto + 1% AMMT + 5% SBS						
Asfalto + 1% MMT + 5% SBS						

El módulo complejo es la combinación del módulo elástico y viscoso, al aumentar el módulo elástico el módulo G^* aumenta, el aumento drástico del módulo G^* exhibe mas comportamiento viscoelástico del asfalto modificado que el del asfalto matriz a alta temperatura, el efecto reológico que presenta la arcilla AMMT en la mezcla asfáltica muestra una máxima modificación con la concentración de 1% en el modulo complejo G^* vs la temperatura, y ya no presenta más cambios significativos a otras concentraciones, lo que indica una saturación de la AMMT en la mezcla.

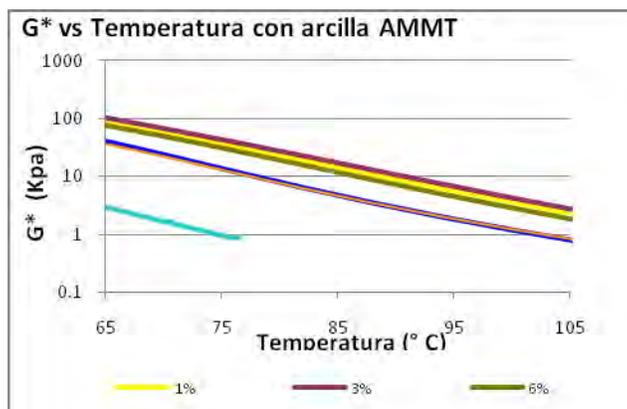


Figura 3. Grafica comparativa del modulo complejo con AMMT proceso 2.

Conclusiones

El análisis de rayos X, muestra el efecto de modificación de la arcilla MMT aumentando el espacio basal de 12 a 18 Å. La adición de la arcilla AMMT y MMT aumentaron el punto de ablandamiento y la viscosidad, sin embargo la penetración decremento, por lo que ambas pueden mejorar las propiedades del asfalto. El incremento del punto de reblandecimiento y la viscosidad puede deberse a la formación de una estructura intercalada en la mezcla con AMMT, debido a que el movimiento de las cadenas del asfalto es obstruido por la estructura intercalada a altas temperaturas. El decremento en la penetración puede deberse a la misma razón

En la prueba de separación de fases (estabilidad térmica al almacenaje), aumenta conforme incrementa el contenido de AMMT, puede decirse que con contenidos de 1% o menores el asfalto modificado puede presentar una buena estabilidad, aunado a la estructura morfológica que presenta, ya que se observa una red continua en la fase rica en asfalto. La mezcla asfáltica exhibe altos módulos complejos a bajas concentraciones de AMMT, lo que aumenta su resistencia a altas temperaturas.

Referencias

Jiaying Y., Xuan Z., Shaopeng W., Lin W. y Gang Liu, "Preparation and properties of montmorillonite modified asphalts", *Materials Science and Engineering A* 447, (2007) 233-238.

Heshmat A. "Polymer modifiers for improved performance of asphalt mixture" Texas transportation institute 1995.

COMPUESTOS EN PELÍCULA DELGADA DE POLIPIRROL-TITANIO.

J. C. Palacios^{1,2}, L. M. Gomez³, M. G. Olayo³, G. J. Cruz³

¹ *Universidad Politécnica del Valle de Toluca, Calle Loma Real s/n, Conjunto urbano La Loma, Zinacantepec, Estado de México, C.P. 51355, México. cuauhtemopalacios@hotmail.com* ² *Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ingeniería, Cerro de Coatepec, s/n Ciudad Universitaria, Toluca, C.P. 50130, México.* ³ *Departamento de Síntesis y Caracterización, ININ, Apdo. Postal 18-1027, Col.Escandón, México, D.F., 11801. gcc@nuclear.inin.mx, gog@nuclear.inin.mx.*

Resumen

Se presenta la síntesis y caracterización de películas delgadas de polipirrol y compuestos de polipirrol-Ti sintetizados por plasma de resplandor. Se propone un arreglo experimental que permita la síntesis simultánea de los compuestos y la implantación de partículas metálicas dentro del polipirrol previamente sintetizado. Se hace un estudio comparativo de los materiales.

Introducción

La síntesis por plasma ha sido ampliamente usada para realizar dos operaciones básicas: la modificación de superficies y la síntesis de recubrimientos, aunque recientemente la polimerización por plasma y la síntesis de compuestos polímero-metal son técnicas que han ganado terreno dentro de su campo de acción. Las primeras síntesis de polipirrol se remontan a 1916, obteniéndose polvos insolubles a partir de monómeros de pirrol polimerizados por oxidación química, sin embargo fue hasta 1979 cuando se lograron sintetizar películas de polipirrol vía oxidación electroquímica con propiedades mecánicas lo suficientemente buenas para investigarlo como polímero conductor [1]. La síntesis por plasma ha mostrado ser una alternativa para obtener polímeros, copolímeros y en general materiales que resultan complicados de sintetizar por otros métodos. Uno de ellos son los compuestos polímero metal con buenas propiedades eléctricas y mecánicas. Recientemente se realizó un estudio sobre propiedades eléctricas y la hidrofiliidad de compuestos con matriz de politiofeno con plata y cobre [2]. En estos, se realiza polimerización y erosión catódica (sputtering) de manera simultánea y se obtienen materiales con propiedades prometedoras en aplicaciones biomédicas. De la misma manera, el polipirrol sintetizado por plasma, ha mostrado propiedades semiconductoras y buena integración en médulas lesionadas. En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de películas delgadas de polipirrol y compuestos de polipirrol-Ti sintetizados por plasma de resplandor. Una de las dificultades que se presenta en la síntesis propuesta es lograr condiciones en que se puedan obtener compuestos sin degradar las propiedades de la matriz polimérica, debido a que a diferencia de metales como la plata o el cobre, un blanco de titanio requiere del impacto de iones altamente energéticos para poder ablarlo. El titanio se obtendrá por espureo, usando un magnetrón de auto fabricación. Se propone un arreglo experimental que permita la síntesis simultánea de los compuestos y la implantación de partículas metálicas dentro del polipirrol previamente sintetizado. Se hace un estudio comparativo los polímeros y compuestos, poniendo particular interés en las propiedades de la matriz polimérica.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se sintetizaron por plasma de resplandor películas delgadas de polipirrol (PPy) y películas delgadas de materiales compuestos de polipirrol-titano (PPy-Ti). Las síntesis de PTh se realizaron a radiofrecuencia, 13.56 MHz, a 35 W y presión en la cámara de 3.5×10^{-1} mbar, en un reactor de vidrio de 21 cm de longitud y 9 cm de diámetro, con tapas de acero inoxidable y dos electrodos de 6 cm de diámetro, separados 6 cm. Uno de los electrodos junto con una tapa se excitaron a rf, mientras que el otro par electrodo-tapa se mantuvieron a tierra. La presión en la cámara se midió con un medidor del tipo pirani. Como sustratos se usaron vidrios portaobjetos colocados sobre las paredes del reactor y en la zona entre electrodos. El monómero se alimenta en fase gaseosa. En la Figura 1 se muestra un diagrama del arreglo experimental.

Los compuestos se sintetizaron en el mismo reactor, sustituyendo una de las tapas con un magnetrón de auto fabricación. El magnetrón se excitó a cd, 620 V y 48 W. Como blanco se usó una lámina de Ti de 3 mm de espesor. Se colocó el sustrato de vidrio con la película de polipirrol previamente sintetizada con las condiciones previamente descritas. La presión base fue de 9.9×10^{-2} mbar, mientras que la de trabajo se mantuvo en 3.3×10^{-1} mbar. Se usó Ar como gas de trabajo. El sustrato se conectó a una fuente de rf a 5 W.

Se realizaron síntesis con este mismo arreglo experimental, pero introduciendo además monómero. Aun a tasas bajas de alimentación de monómero, la velocidad de crecimiento de polímero superó la de erosión catódica, de modo que el blanco de Ti se cubre y no fue posible con el arreglo propuesto sintetizar compuestos de manera simultánea con propiedades adecuadas y en tiempos razonables.

La estructura de los materiales sintetizados se estudió mediante SEM, EDS, IR y XPS.

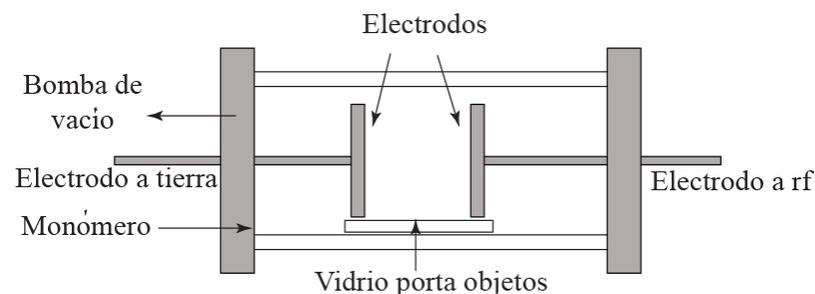
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las Figuras 2a y 2b se presentan micrografías de películas de PPy, y en las Figuras 2c y 2d micrografías de PPy-Ti. El tiempo de síntesis de PPy fue de 60 min. Las películas tienen un espesor desde 6 hasta 10 micras, dependiendo de la zona de síntesis. Las películas de PPy son ligeramente rugosas, típicas de polímeros sintetizados por plasma, pero uniformes. Las películas de PPy-Ti se obtienen depositando el metal con el arreglo mostrado en la Fig. 1b. El depósito metálico se realizó durante una hora con una tasa bastante baja, de modo que se observa solo el 2% atómico de Ti en los compuestos, ver Tabla 1. La morfología de PPy-Ti, es similar a las de PPy a pesar de que la densidad electrónica en la cercanía del blanco de Ti es superior a la densidad en las síntesis de polímero. En el polímero, la composición de C a N de acuerdo al análisis elemental fue de 3.09, ver Tabla 1, lo que indica que no es la misma que la esperada en una cadena polimérica ideal, con 4 átomos de C por cada uno de N, como en la Figura 3. El impacto continuo de partículas energéticas es lo suficientemente grande para romper algunos de los relativamente estables anillos de pirrol. En la Figura 4 se muestra un espectro IR típico de las películas de PPy. En él puede verse una banda ancha alrededor de 3430 cm^{-1} corresponde a las absorciones de los enlaces N-H, mientras que alrededor de 2928 cm^{-1} y 1381 cm^{-1} corresponden a enlaces C-H. Se ha observado que en polímeros sintetizados por plasma en condiciones similares a las que presentadas [3], la intensidad de estas bandas crece conforme aumenta el tiempo de síntesis, lo que da a notar la saturación del polímero mediante una posible fragmentación de los anillos de pirrol y el entrecruzamiento característico de los polímeros sintetizados por plasma, aunque alrededor de 1629 cm^{-1} se encuentran los enlaces C=C característicos de los anillos de pirrol.

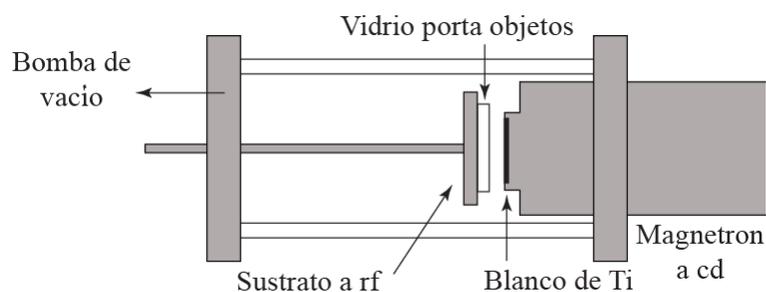
En la Figura 5 se muestran espectros XPS de PPy y PPy-Ti. Las Figs. 5a y 5b corresponden a C1s. Se observa un pico común en ambos espectros en 862.1 eV, que corresponde a los enlaces C-N y C-O. Sin embargo es evidente la disminución de estos enlaces en el PPy-Ti. La principal diferencia, tomando en cuenta la pequeña cantidad de Ti es que una vez formado el PPy, durante 60 min, se someten al contacto con plasma de mayor energía durante el mismo intervalo de tiempo. Es evidente que los 4 picos correspondientes básicamente a los enlaces del carbono del pirrol y de moléculas que surgen de la fragmentación y grupos laterales. El pico en 284.5 eV están asociados con el enlace C-C y C-H, el de 284.7 puede asociarse con enlaces C=C y en 288.4 al carbono en N-C=O. La variación el área de los picos y los corrimientos dejan notar la complejidad de las moléculas resultantes. A pesar del bajo contenido de Ti, de su espectro de alta resolución pueden encontrarse los picos mayores correspondientes a TiO₂, de TiO, Fig. 5c. Del espectro de O 1s, Fig. 5d, puede confirmarse la presencia de TiO₂, el pico de menor intensidad, aunque la mayoría del oxígeno puede asociarse con la humedad absorbida en H₂O.

Tabla 1. Composición química de PPy y PPy-Ti

Elemento	% atómico	
	PPy	PPy-Ti
C	68.8	66.5
N	22.3	13.3
O	8.9	18.1
Ti	0	2.1



a)



b)

Figura 1. a) Arreglo experimental para síntesis de PPy b) Arreglo experimental para síntesis de PPy-Ti

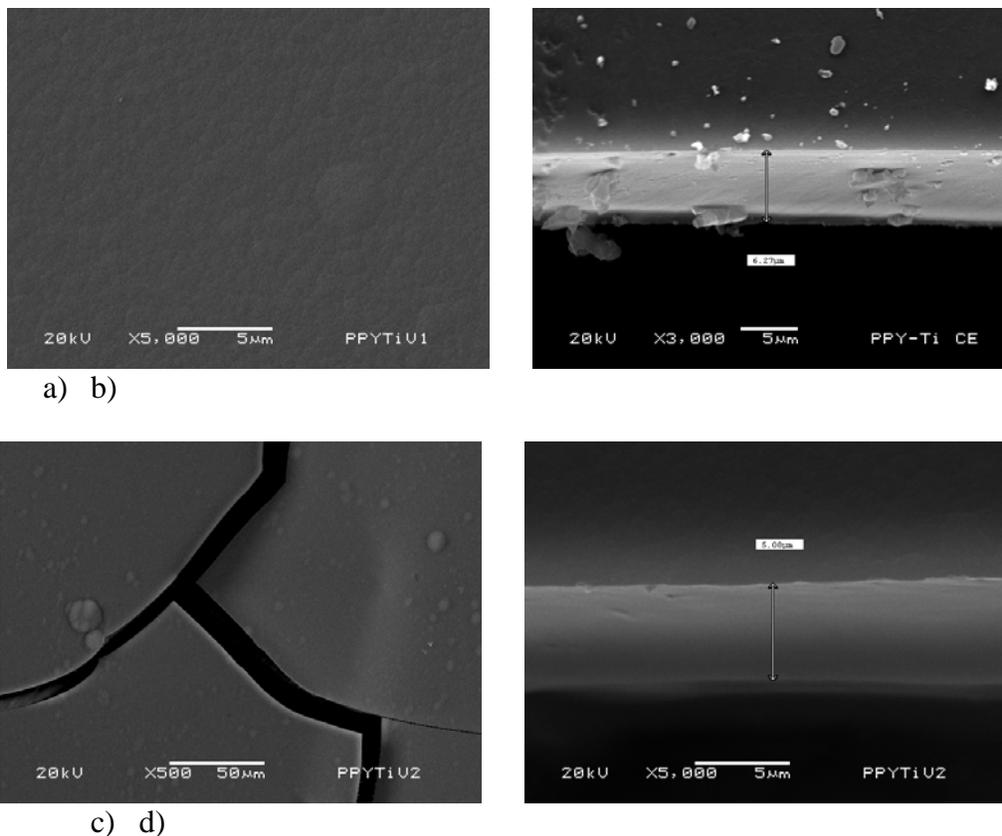


Figura 2. a) Película de PPy sintetizada por plasma, 45 W y 60 min. b) Espesor de las películas de PPy, c) Compuestos de PPy-Ti, d) Espesor de las películas de PPy-Ti

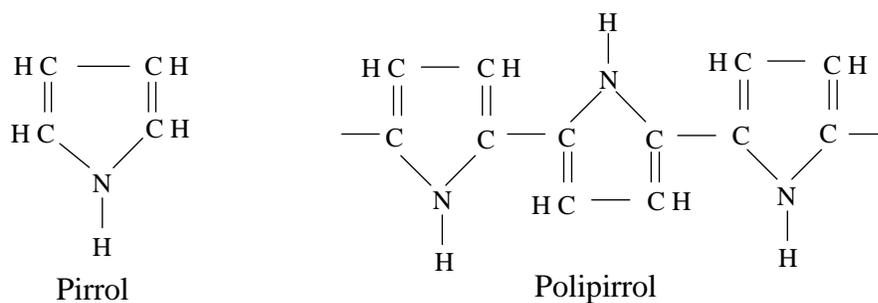


Figura 3. Molécula del monómero y cadena ideal de polímero

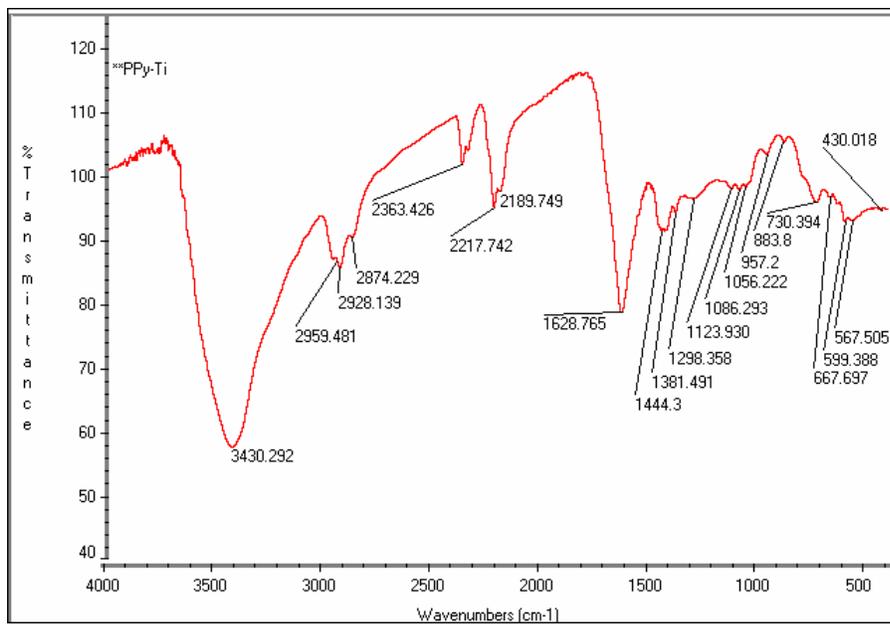
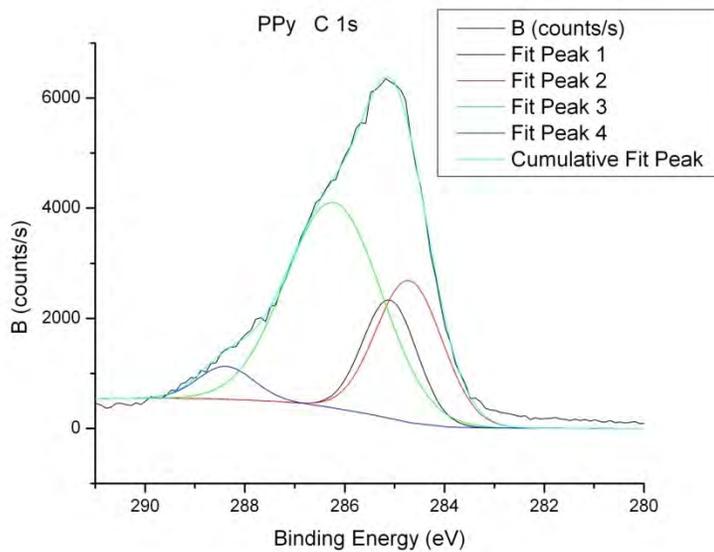
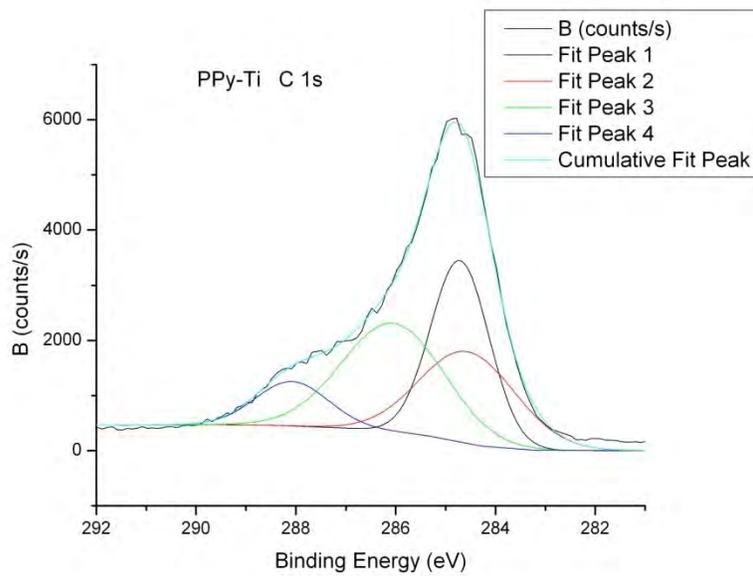


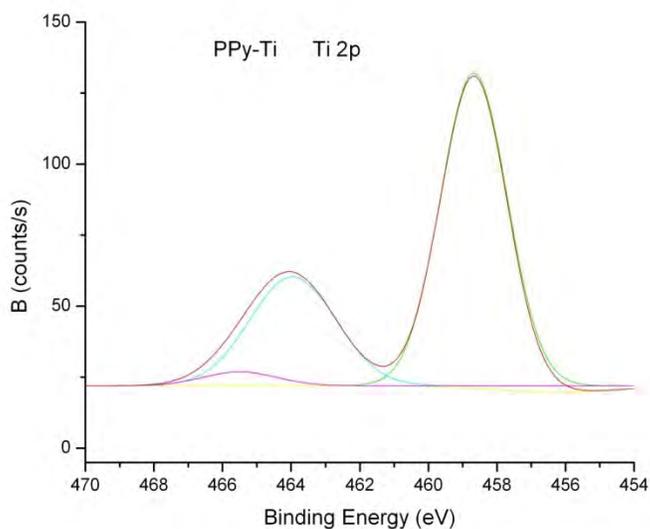
Figura 4. Espectro IR típico de PPy



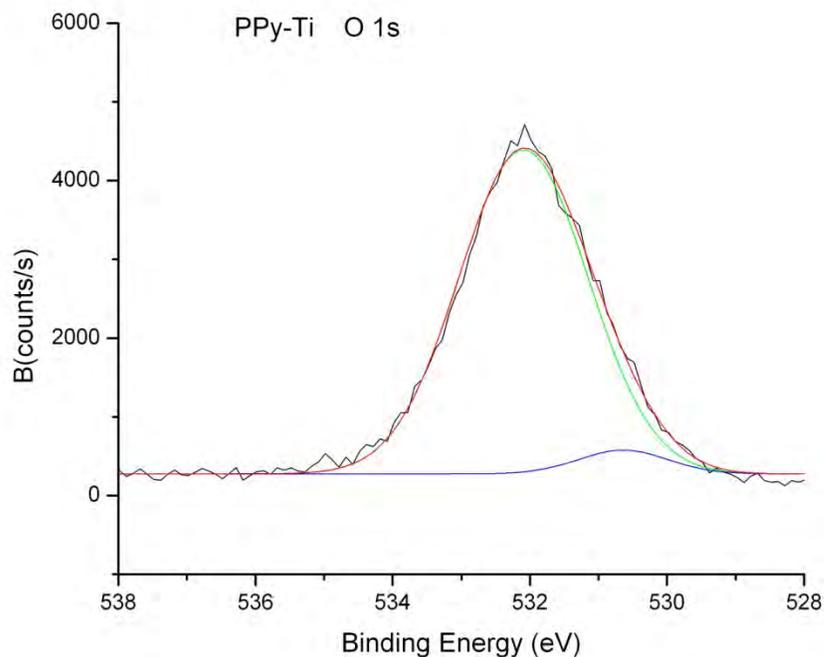
a)



b)



c)



d)

Figura 5. Espectros XPS de PPy y PPy-Ti.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron condiciones de síntesis que hacen posible polimerizar e insertar Ti, formando compuestos con Ti y óxidos de Ti. Sin embargo la baja concentración de metal en las muestras puede limitar su aplicación. Es necesario mejorar la eficiencia del proceso de erosión catódica sin disminuir las propiedades deseables de la matriz polimérica.

REFERENCIAS

1. G. B. Street, T. C. Clarke, R. H. Geiss, V. Y. Lee, A. Nazzal, P. Pfluger and J. C. Scott, *Journal de physique*, 1983, 44 C3, 599-606
2. J. C. Palacios, G. J. Cruz, M. G. Olayo and J. A. Chávez-Carvayar. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 203, 3032-3036
3. G. J. Cruz, J. Morales, R. Olayo, *Thin Solid Films*, 1999, 342, 119-126

MODIFICACIÓN QUÍMICA SUPERFICIAL DEL POLI(ESTIRENO) RECICLADO PARA MEJORAR LA COMPATIBILIDAD CON MATERIAL CEMENTANTE

A. Vázquez¹, T. Castrejón-Rosales^{1†}, E. C. Menchaca Campos², A. Champi3n-Coria¹, M. J. Granados-Baeza, A. R. Salgado-Delgado¹, A. Alvarez-Castillo¹

1. Instituto Tecnológico de Zacatepec. División de estudios de posgrado e Investigación-Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica-Dpto. de Ciencias Básicas-Dpto. Metal-Mecánica, Calzada Tecnológica Número 27, Zacatepec, Morelos, México. C.P. 62780
2. CIICAp, UAEM. Av. Universidad 1001, Col Chamilpa, Cuernavaca, Mor. 62209

Resumen – Se efectuó la modificación química del poli(estireno) expandido [EPS] para mejorar la compatibilidad con material cementante. La modificación química consistió en la sulfonación del poli(estireno) utilizando ácido sulfúrico a diferentes concentraciones (20, 40, 60, 80 y 100 V) y tiempos de reacción (30, 60, 90 y 120 min), y a una temperatura de 80 °C. Se encontró que para todas las concentraciones y tiempos de reacción la modificación química se presenta en el EPS. El grado de modificación es función del tiempo y concentración del ácido sulfúrico en la reacción.

I. Introducción

El poli(estireno) [PS] es uno de los plásticos más estables que se producen para consumo humano, ya que el anillo aromático que se encuentra en su molécula lo hace muy estable¹, de tal manera que las condiciones ambientales, de procesamiento y reciclamiento no suministran la energía requerida para romper un enlace de ese anillo. Esto le confiere al polímero una estabilidad química envidiable, que junto con sus propiedades de aislamiento sonoro, eléctrico y térmico, convierten al PS en uno de los plásticos más nobles del mercado.

En la producción mundial de plásticos, las poliolefinas son las que más se consumen en el mundo con un porcentaje total del 53%, seguidas de lejos por el PVC con 17%. La producción de poliestireno (PS) y del poliestireno expandido (EPS) participaron con un 8,5%. (Ver Figura 1)

Particularmente el consumo de EPS en España para el año 2000, por habitante promedio, fue de 1,5 kg, mientras que la media europea occidental fue de 2,2 kg². Considerando que actualmente esta es la misma cantidad promedio que se consume en México (debido a que en México no se tiene el dato), esta cantidad multiplicado por sus habitantes nos resulta en una cantidad considerable de toneladas de EPS

Aunado a esto, debido a sus aplicaciones en el consumo humano, el EPS es fácilmente desechado y tirado a la basura, por lo que se caracteriza por tener un ciclo de vida muy

¹ Weir A., Gracie N. Editor, "Developments in Polymer Degradation-4", London: Applied Science Publishers, p. 143, 1982

² Francisco Javier González Madariaga, PhD Thesis, University Polytechnic of Cataluña, 2005.

corta. Esto nos genera un problema de contaminación enorme y una de las soluciones es por medio de reciclamiento.

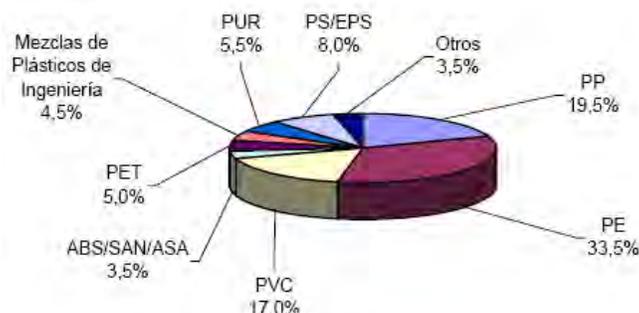


Figura 1. Producción mundial por tipo de plástico para el año 2001¹

Por lo que, el presente trabajo se relaciona con la generación de materiales cementantes utilizando EPS reciclado.

II. Sección Experimental

2.1 Materiales

Se seleccionó comercial EPS en forma de pellets (ver Figura 3) con un tamaño prácticamente homogéneo de aproximadamente 4 mm de diámetro. El ácido sulfúrico que se utilizó en la modificación química fue grado reactivo de la compañía Baker y se utilizó agua destilada para elaborar la solución de ácido a diferentes concentraciones.

2.2 Modificación Química del EPS

En un matraz de tres bocas, provisto de termómetro y refrigerante, se añadieron 50 ml. de solución de ácido sulfúrico a diferentes concentraciones (20, 40 y 60 % en volumen). Posteriormente, se colocó el matraz en una parrilla de calentamiento y se llevó la solución a la temperatura de 80 °C. Posteriormente se adicionó al matraz 1 gr de EPS en pellets. Se consideró este como tiempo cero y se dejó con agitación constante, extrayendo la muestra a diferentes tiempos (30, 60, 90 y 120 min). Esto es con la finalidad de analizar la influencia de la concentración del ácido y el tiempo de reacción en la modificación superficial de los pellets de EPS.

2.3 Evaluación de la Modificación superficial del EPS

Se utilizó las técnicas de ángulo de contacto formado entre la superficie del pellet del EPS con el agua destilada, compatibilidad con solventes polares y no polares e Infrarrojo con transformada de Fourier para analizar cualitativamente el grado de modificación superficial.

Resultados y Discusión (Times New Roman 12, negritas)

En la Figura 1 se muestra el espectro infrarrojo típico de la modificación química del EPS con ácido sulfúrico a las siguientes condiciones: Temperatura de 80 °C, solución de ácido sulfúrico al 60 por ciento de concentración y un tiempo de reacción de 120 min. Se compara con el espectro de EPS sin modificar.

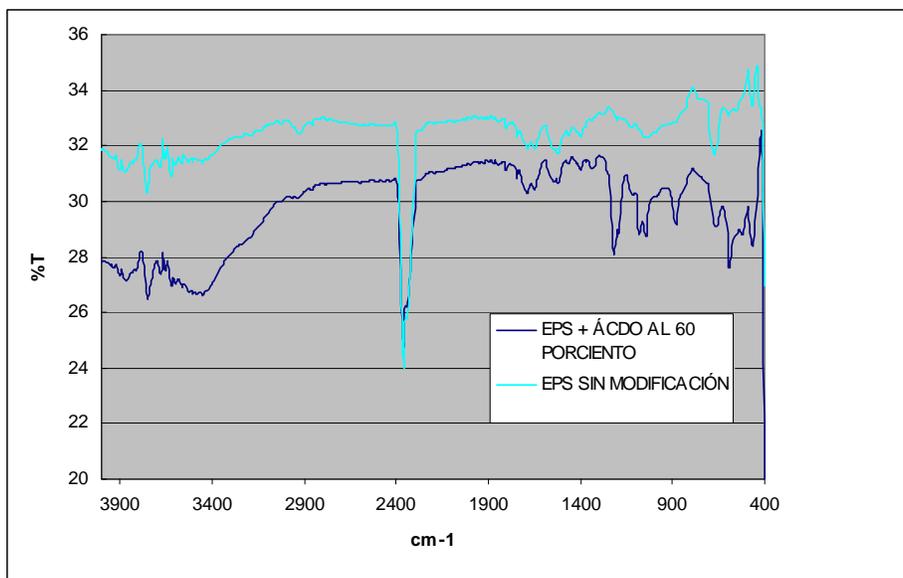


Figura 2. Comparación del espectro infrarrojo de la muestra de EPS modificado con ácido sulfúrico al 60 por ciento, temperatura de 80°C y un tiempo de 120 min.

Como puede observarse la modificación química si tuvo lugar debido a las grandes diferencias de los picos observados en la Figura. Los picos que aparecen en la modificación coinciden perfectamente con los reportados en la literatura^{3, 4}.

En espectro para el PS sulfonado entrecruzado, muestra una banda media a 3425 cm⁻¹ que denota la presencia de grupos O-H; debida a la absorción de agua ya que el material se volvió mas hidrofobito, tal como se corroborará en el análisis del ángulo de contacto. También se presenta una banda a 3050 cm⁻¹ y a 2929 cm⁻¹ que indica los grupos CH aromáticos y los -CH₂- alifáticos del anillo bencénico del estireno; Una banda débil a 1652 cm⁻¹ de las vibraciones del enlace C-C del anillo aromático. La presencia de grupos sulfona tanto asimétrico como simétrico se corrobora en 1287 y 1176 cm⁻¹, respectivamente. A los 1070 cm⁻¹ presenta una banda debido a la presencia de grupos -SO₃H, no presente en el EPS sin modificar. Se presenta a los 852 cm⁻¹, una banda que indica la sustitución *para* sobre el anillo aromático, también no presente en la muestra sin modificar, finalmente, se denota otra señal a 653 cm⁻¹ que indica el enlace -C-S- sobre el anillo aromático; y al final del espectro, se nota una banda de 615 cm⁻¹ debido al enlace -S-OH. Lo anterior nos demuestra que la modificación química de sulfonación se está llevando a cabo.

Para corroborar que la modificación química se llevo a cabo se comparó el grado de compatibilidad que tiene el EPS modificado con el agua y hexano, colocando las muestras de EPS sin y con modificación en tubos de ensaye con agua (Figura 2).

³ Reynaldo León Almaraz, Mario Albero Ramírez Cruz, Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen 8(2), 112=137, Marzo de 2007

⁴ www.elmarco.cz/upload/soubory/.../72-1-7-nanocon-roznov-09.pdf

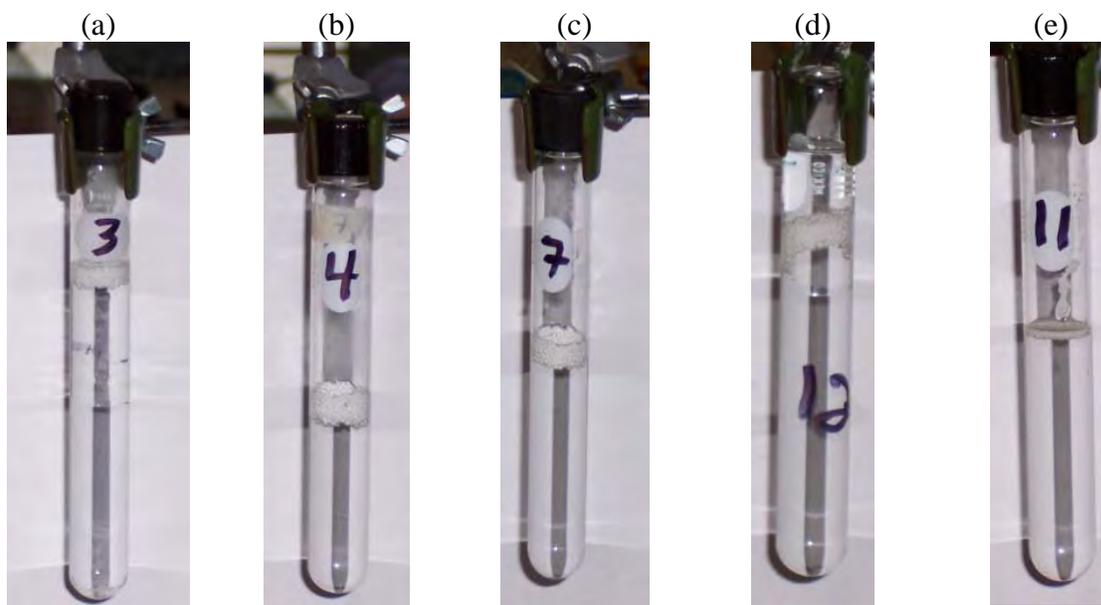


Figura 2. Comparación de la compatibilidad del EPS modificado con diferentes solventes: (a) Poliestireno sin modificar con agua; (b) Poliestireno modificado a una concentración de ácido al 60 % con agua; (c) Poliestireno modificado a una concentración de ácido al 80 % con agua; (d) Poliestireno modificado a una concentración de ácido al 100 % con agua; y (e) Poliestireno modificado a una concentración de ácido al 100 % con hexano. Nota: Todas las muestras fueron reaccionadas a una temperatura de 80°C y un tiempo de 120 min.

Como puede observarse en la Figura 2, a medida que se aumenta la concentración de ácido (Figuras a a la d), obtenemos mejores compatibilidades con el solventes polares (agua) es decir, se incha mas el EPS, mientras que la compatibilidad con el hexano es realtivamente mas inferior. En la Figura 3 se ilustra como va variando el ángulo de contacto en función del tiempo de reacción para una concentración de ácido del 20 % y una temoperatura de reacción del 80°C Como puede observarse la hidrofobicidad no se ve que cambie mucho a esta concentración de ácido sulfúrico. Pero se aprecia una ligera disminución del ángulo de contacto. En la Figura 4 se ilustra como va variando el ángulo de contacto en función del tiempo de reacción y la concentración de ácido a una temoperatura de reacción del 80°C. Como puede se ve muy abatida a medida que aumentamos la concentración de ácido sulfúrico la hidrofobicidad no se ve que cambie mucho a esta concentración de ácido sulfúrico

Conclusiones

Se logró la modificación superficial del EPS , en donde la concentración de ácido sulfúrico juega un papel muy importante. Esta modificación fue corroborada mediante el Infrarrojo, Compatibilidad con solventes y el ángulo de contacto.

Agradecimientos

El último autor desea agradecer a la DGEST por el apoyo económico obtenido para la realización de este proyecto denominado “Reciclamiento de Polímeros”

Referencias (Times New Roman 12, negritas)

1. Weir A., Gracie N. Editor, “Developments in Polymer Degradation-4”, London: Applied Science Publishers, p. 143, 1982
2. Francisco Javier González Madariaga, PhD Thesis, University Polytechnic of Cataluña, 2005
3. Reynaldo León Almaraz, Mario Albero Ramírez Cruz, Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen 8(2), 112=137, Marzo de 2007
4. www.elmarco.cz/upload/soubory/.../72-1-7-nanocon-roznov-09.pdf

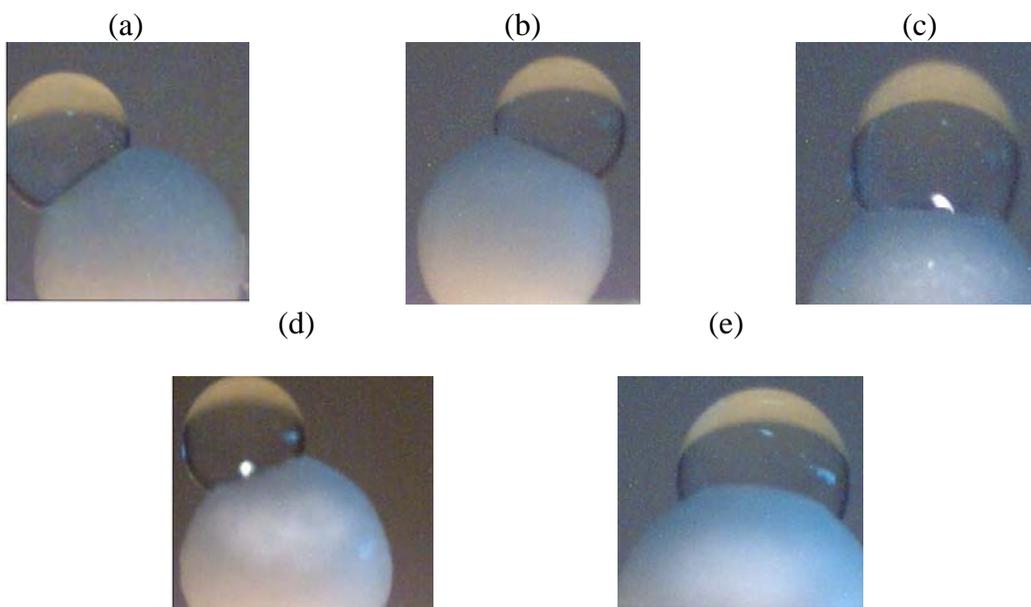


Figura 3. Comparación de hidrofobicidad del poliestireno en función del tiempo de reacción del EPS utilizando una concentración de ácido sulfúrico de 20 % y temperatura de 80°C: (a) Poliestireno sin modificar (b) 30 min (c) 60 min (d) 90 min y (e) 120min

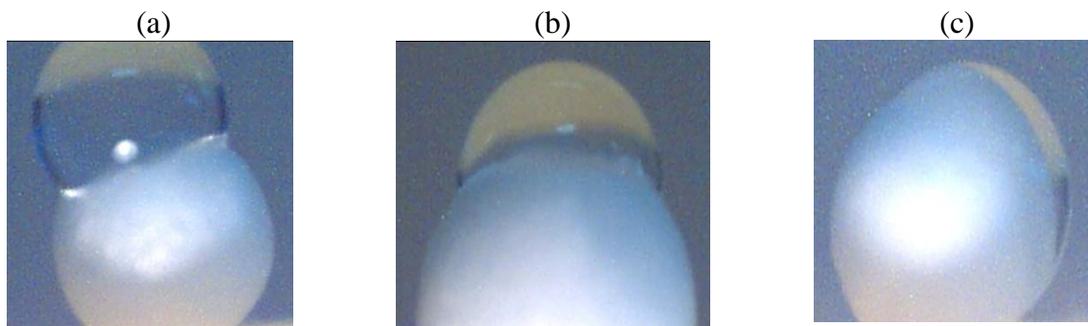


Figura 3. Comparación de hidrofobicidad del EPS reaccionado durante 120 min a una temperatura de 80°C: (a) concentración de 60 % de ácido sulfúrico y (b) concentración de 80 % de ácido sulfúrico (c) concentración de 100 % de ácido sulfúrico

EVALUACION REOLOGICA DE RESINAS DE PP USADA EN PROCESOS DE SOPLADO

P. Martínez Ramírez¹, J.L. Rivera Armenta¹, A.M. Mendoza Martínez¹ L. Longoria Lugo², M.H. Gutierrez Villareal³

¹Instituto Tecnológico de Ciudad Madero –jriveraarmenta@itcm.edu.mx, paolamar11@hotmail.com, amendo_00@yahoo.com.mx-

²Indelpro S.A. de C.V.,- llongoria@indelpro.com.mx –

³Ncentro de Investigación en Química Aplicada –mariogtz@polimex.ciq.mx-

Resumen – El objetivo principal del presente trabajo fue evaluar 3 diferentes resinas de polipropileno que son utilizadas en el proceso de película soplada a escala industrial, las cuales colapsaban al momento de ser sometidas al proceso de soplado y se compararon contra una que tenía una buena respuesta bajo las mismas condiciones. Mediante estudios de reología capilar y rotacional se buscaron las causas de la falla durante el procesamiento, además de realizar una caracterización completa a las resinas, que incluyó espectroscopia de infrarrojo, calorimetría diferencial de barrido, cálculo de pesos moleculares y distribución de pesos moleculares, índice de fluidez. La caracterización fisicoquímica de las resinas no arrojó información relevantes en cuanto a cambios en la estructura que pudieran ser responsables de la falla de las resinas, solo pequeñas diferencias en la temperatura de fusión y algunas cadenas largas en la estructura fueron identificadas. Sin embargo la reología a diferentes temperaturas permitió obtener información sobre pequeñas diferencias en el comportamiento de la viscosidad cuando se trabajó a velocidades de corte bajas. La viscosidad de corte obtenida en reología capilar permitió identificar diferencias entre las resinas estudiadas, atribuyéndole el comportamiento a pequeñas concentraciones de etileno. La relación Corx-Mercz se utilizó para “sobre poner” las viscosidades de corte obtenidas en rotacional y capilar para tener un rango de estudio más amplio. Al realizar pruebas en un equipo de soplado de película se encontraron valores de velocidad de jalado en las cuales la película obtenida colapsaba.

Introducción

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 alcanzar un completo entendimiento de las operaciones de procesado y, ser capaces de mejorar continuamente la eficiencia y calidad de la manufactura del producto.

El polipropileno (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 (Sugimoto y Masubuchi y col. 2001).

Minoshima y White (1980) han concluido que ramificaciones de cadena larga para resinas de PEs son las más estables, seguido por una distribución de peso molecular amplia (DPM). En otras palabras, las modificaciones realizadas al Polietileno de baja densidad (LDPE) han mostrado regiones estables de operación más amplias y esto ha sido atribuido al comportamiento de endurecimiento por deformación de LDPE en flujo elongacional. (Ghaneh-Fard y Col. 2004).

Las propiedades mecánicas de los polímeros son una consecuencia de la composición química y de su estructura molecular, por lo que la reología puede utilizarse para medir las propiedades mecánicas de un material y relacionar sus diferencias en cuanto a estructura molecular y composición.

Este trabajo se enfocó principalmente al estudio del efecto de la estructura molecular del PP de estructura lineal y del copolímero de polipropileno-etileno sobre sus propiedades reológicas y el impacto de estas diferencias, durante su aplicación en un proceso de extrusión de película soplada, para lo cual se evaluó primeramente el material en un reómetro rotacional en modos de flujo, creep (arrastre) y oscilatorio con la finalidad de simular en él, los esfuerzos aplicados durante el proceso de extrusión; posteriormente se evaluaron los materiales en una planta piloto de extrusión de película soplada para determinar si existe alguna correlación entre los resultados reológicos y las condiciones de proceso y con ello poder definir el rango operacional en el que la película de PP es estable .

Sección Experimental

Los materiales empleados fueron nombrados como ideal y experimentales (los que presentaron fallas al momento de procesar). La caracterización fisicoquímica de las resinas se realizó mediante un equipo Tinus-Olsen para determinar la velocidad de fundido. Los pesos moleculares de las resinas fueron determinados mediante cromatografía de permeación en gel utilizando como solvente triclorobenceno a 140°C. La calorimetría diferencial de barrido se realizó en un equipo TA Instruments modelo 2010, empleando como gas de arrastre nitrógeno con un flujo de 20 ml/min con una rampa de calentamiento de 5°C/min en el rango de -50 a 200°C. La reología rotacional se realizó con una geometría de placas paralelas, realizando primero un barrido de amplitud y posteriormente un barrido de frecuencias para por ultimo evaluar la viscosidad a temperaturas de 190, 200, 210 y 220°C. Para la reometría capilar se utilizó un equipo Rosand capillary, evaluando la viscosidad extensional en temperaturas de 200, 210y 230 °C. Por último, se realizaron pruebas en un equipo de película soplada en donde se varió la velocidad de jalado manteniendo la velocidad de extrusor en 20 rpm, con temperaturas de 210, 220°C y una velocidad de soplado de 4.1.

Resultados y Discusión

Los valores de velocidad de fundido para las resinas ideal, experimental y mala fueron de 1.9961, 1,9149 y 1.916, siendo valores muy semejantes y dentro de los valores recomendados para procesamiento de película soplada. Los análisis de infrarrojo indicaron que no se presentaban cambios estructurales significativos en las resinas utilizadas.

Mediante estudios de DSC, se encontró que las resinas presentaban un pico endotérmico, indicativo de la presencia de zonas cristalinas, a aproximadamente 150°C, con una pequeña cantidad de zonas amorfas, con una Tg de aproximadamente 10°C, siendo nuevamente muy similares los valores para las tres resinas: Em la figura 1 se presentan los termogramas de las resinas ideal y mala.

Debido a que la resina ideal y la resina mala fueron las que presentaron resultados muy similares en las caracterizaciones anteriores, se les realizó un estudio de GPC para determinar los pesos moleculares de ambas resinas. Los valores de pesos moleculares Mw como Mz fueron más bajos para las resinas mala y experimental (317,238, 84,464) comparándolos con los valores para la resina ideal (325,614, 84,374). Mw y Mz se relacionan con el hinchamiento del dado de una resina cuando se procesa, por lo que al

presentar un valor más bajo exhibe un menor hinchamiento atribuyéndose esta respuesta a la ausencia de cadenas largas del polímero las cuales son responsables de las propiedades elásticas de los polímeros fundidos (Tzoganakis y Vlachopoulos, 1989).

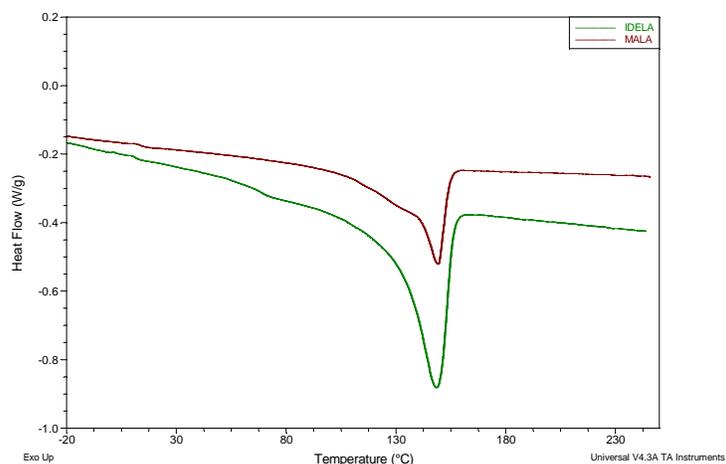


Figura 1. Termogramas DSC para la resina ideal y mala.

Los estudios reológicos permitieron evaluar la viscosidad de las resinas, muestra mala presentó la más alta viscosidad presentando diferencias a velocidades de corte bajas. Estos resultados se presentan en la figura 2.

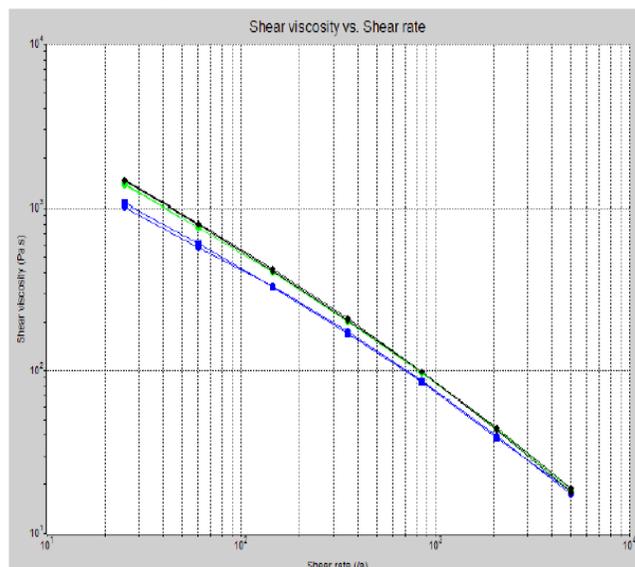


Figura 2. Comparativo de las curvas de viscosimetría capilar para muestras ideal (verde), mala (azul) y experimental (negro).

Por lo que respecta a las pruebas de soplado, éstas se realizaron en una planta piloto de película soplada con enfriamiento de aire vertical hacia arriba para los materiales experimental, mala e ideal; primero se trabajó a una temperatura de fundido de 210°C que fue la temperatura reportada por la prueba realizada en el globo primario de la planta a escala industrial; posteriormente se aumento de temperatura a 220°C, encontrándose que no fue posible procesar la película soplada de PP a 220° C, debido a que se presentaron muchas inestabilidades en las burbujas para los 3 distintos materiales. En el experimento se

observaron inestabilidades en la burbuja o inestabilidad en la línea de congelamiento de tipo variaciones axisimétricas del diámetro de la burbuja, movimientos hélicos de la burbuja y variaciones en la posición de la línea de solidificación, los cuales se han reportados en otros trabajos de película soplada. (Han y Park, 1975; Minoshima y White; 1980). Se obtuvieron películas de 27 cm. de diámetro pero con espesores variables dentro de un tramo de 1 m. de película que fueron desde 0.0015 hasta 0.0022 micrones. Se manejó un BUR de 4.1. Se encontró que a bajos valores de TUR (0.1 a 0.2) las muestras se mantuvieron estables desestabilizándose generalmente a un TUR de 0.3 o 0.4 pasando este punto vuelven a estabilizarse a velocidades de jalado más altos llegando a romperse a TUR para Ideal de 0.9, 1.0 para PPDP-256M y en 1.2 para PPDP-256M2 este fenómeno de inestabilidades es debido a que a bajos TUR las fuerzas de estirado causadas por el incremento de aire son comparables a las fuerzas viscosas como consecuencia la burbuja es sensible a las fuerzas de estirado. Como las fuerzas de estirado pueden variar substancialmente a lo largo de la longitud de la burbuja esto causa que las fuerzas actúen sobre la burbuja y provoquen un desbalance y consecuentemente se presenta la inestabilidad hélica. Con un incremento en el TUR las fuerzas viscosas llegan a ser predominantes y esto hace menos sensible a la burbuja de las fuerzas de estirado (Ghaneh-Fard y col. 2004).

Conclusiones.

De acuerdo a los resultados anteriores se pudo observar que la muestra que sigue el comportamiento del material PPE-Ideal es la muestra PPDP-256M tanto en las propiedades dinámicas oscilatorias como en las de flujo extensional por lo que se procedió a seguir trabajando las mediciones reológicas con la comparación de otro material denominado PPEP-256M2 el cual es la misma formulación de PPEP-256M. Las pruebas realizadas en el aparato de extrusión de película soplada se pudo medir a un BUR constante de 4.1 para obtener valores de TUR y ver en que rango de operación son estables los materiales donde se obtuvo que a bajos TUR 0.1 a 0.2 las muestras se mantuvieron estables desestabilizándose generalmente a un TUR de 0.3 o 0.4 pasando este punto vuelven a estabilizarse a velocidades de jalado más altos llegando a romperse a TUR para PPE-Ideal de 0.9, 1.0 para PPDP-256M y en 1.2 para PPDP-256M2.

Agradecimientos.

Los autores agradecen al Programa de Fondos mixtos Tamaulipas por el apoyo otorgado para la realización del presente trabajo de investigación con clave TAMPS-2007-C13-73934.

Referencias.

1. A. Ghaneh-Fard, P.J. Carreau, P.G. Lauffleur, *Journal of Applied Polymer Science* 2004, 19, 3257.
2. D. Han Chang, J. Park; *Journal of Applied Polymer Science*, 1975, 19, 3257.
3. J. Minoshima, L. White, J.E. Spruiell; *Poly. Eng. Sci.*, 1980, 20, 1116.
4. C. J. Tzoganakis, J. Vlachopoulos, A.E. Hamiele, *Polymer Engineering and science*, 1989, 29, 390.
5. M. Sugimoto, Y. Masubuchi, *Macromolecules*, 2001, 34, 6056.

EVALUACIÓN EN EL PROCESO DE EXTRUSIÓN DE MEZCLAS Y CONTAMINANTES DE PET RECICLADO PARA LA FABRICACIÓN DE FIBRA POLIÉSTER.

R. Alcantar-González¹, J.C. Tapia-Picazo¹, T.E. Herrera-Larrasilla² and E. Padilla-Rodríguez¹.

¹ Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Av. López Mateos 1801 Ote. Ags., Ags. – rolando_alcantar@hotmail.com, tapiajc_65@yahoo.com.mx, kikapa@hotmail.com; ² Universidad Autónoma de Guadalajara - tehlarrasilla@yahoo.com.mx

Resumen – Actualmente, el reciclado de plásticos ha sido una actividad de interés ambiental, económico y social. El Polietileno Tereftalato (PET) es uno de los polímeros más utilizados en la actualidad, sobretodo en la producción de botellas para bebidas gaseosas. La alta producción de envases y la lenta biodegradabilidad del PET han causado problemas ecológicos, por esto el reciclaje se ha convertido en la actividad necesaria para la reducción del impacto ambiental causado por estos desechos. Uno de los usos más comunes del PET reciclado es la obtención de fibra poliéster. Una adecuada operación y control del proceso es importante para obtener un producto de calidad. El uso adecuado del tipo de material a reciclar facilita las etapas de recolección y selección en el proceso completo. Con lo anterior se pretende con este trabajo mostrar el efecto en el proceso de extrusión utilizando mezclas de PET de diferentes tipos de bebidas usando las de mayor comercialización en el mercado, también se considera la presencia de materiales como polipropileno (PP) y polietileno (PEBD), los cuales se encuentran presentes en las tapas y etiquetas de los envases de bebidas. Para la evaluación se utilizó un arreglo ortogonal del tipo $L_{16} (2^{12})$, se determinaron los parámetros de tiempo de residencia, fluidez y variación en la fluidez, densidad y viscosidad. Los resultados obtenidos muestran las dificultades que se pueden presentar en el proceso de extrusión para la fabricación de fibra poliéster utilizando material mezclado de PET reciclado y la presencia de contaminantes como PP y PEBD.

Introducción

Debido a la situación económica actual, el desarrollo de proyectos innovadores y productivos representa una alternativa para la reactivación de los mercados internos, y con ello el impulso de la economía. El proyecto que se está desarrollando representa una alternativa viable para reducir problemas dentro de aspectos ambientales, económicos y sociales, de ahí la importancia de este proyecto, ya que tiene el objetivo de establecer un proceso de fabricación de fibra poliéster a partir de PET reciclado.

El proceso de reciclado de PET promueve la práctica interdisciplinaria y varios campos de la ciencia son aplicados. Conocimientos en química y física de polímeros, ingeniería de procesos y de manufactura son requeridos para el desarrollo de un apropiado proceso de reciclado de materiales [1]. Debido a la alta producción de envases de PET, el trabajo que se muestra a continuación tiene como objetivo evaluar el efecto, en el proceso de extrusión, por la presencia de mezclas de diferentes envases de PET, así como la presencia de otros polímeros que componen dichos envases.

Sección Experimental

Por sus propiedades fisicoquímicas, el PET es utilizado ampliamente en la fabricación de envases de bebidas gaseosa, siendo esta situación uno de los principales problemas en la implementación del proceso que se está desarrollando. Manicini y col. [2] mencionan que para

la fabricación fibra poliéster a partir de PET reciclado es necesario utilizar envases con volumen menor a 2 lts., También menciona las diferencia en las propiedades fisicoquímicas del PET cristalino y el PET de color (generalmente de color verde). Gurudatt y col. [3] mencionan que la presencia de material virgen en al menos un 5% mejora las propiedades fisicoquímicas de la fibra obtenida, principalmente en la propiedad de facilidad de teñido.

Por lo anterior se desarrollo un diseño de experimentos $L_{16}(2^{12})$, con la finalidad de evaluar el impacto de la presencia de diferentes tipos de materiales, en el proceso de extrusión, los factores evaluados y el arreglo utilizado se muestran en las siguientes tablas.

Tabla 1.-Factores a evaluar

FACTOR	DESCRIPCION	U's	N-I	N-II	OBSERVACIONES
A	Temperatura de extrusión	°C	270	300	
B	Velocidad rotacional de extrusor	rpm	10	15	
C	Composición de PET virgen	%	0	15	
D	Composición de Polipropileno	%	2	12	
E	Composición de PEBD	%	0.5	2	
F	Composición de RPET bajo consumo	%	5	12	Pepsi-Cola <2.0 lts.
G	Composición de RPET alta viscosidad	%	0	10	Envases de Agua purificada
H	Composición de RPET cristalino	%	5	15	Envases <2.0 lts.
I	Composición de RPET verde	%	0	10	Envases <2.0 lts.
J	Composición de RPET no recomendado	%	0	12	Envases >2.0 lts.
K	Tiempo de secado	min	30	60	
L	Temperatura de secado	°C	50	100	

Tabla 2.-Arreglo ortogonal $L_{16}(2^{12})$

PBA	FACTOR														
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	e1	e2	e3
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2
3	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2
4	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1
5	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2
6	1	2	2	1	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1
7	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1
8	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1	1	1	2	2
9	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
10	2	1	2	1	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1
11	2	1	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1
12	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2	1	2
13	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1
14	2	2	1	1	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2
15	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2
16	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2	1	2	2	1

El pretratamiento de cada una de las pruebas fue de acuerdo a los resultados de estudios previos. Se uso un tamaño de partícula que va de 3 a 8 mm², se realizo un proceso de lavado con una solución jabonosa al 5%, con un secado inicial a la intemperie y un segundo secado de acuerdo a las condiciones establecidas en el diseño de experimento, de igual manera el proceso de extrusión se realizó de acuerdo a las condiciones establecidas en dicho diseño. Las variables de respuesta que se determinaron fueron el tiempo de residencia, el flujo másico promedio, la variación en el flujo, y viscosidad intrínseca.

Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos en cada una de las pruebas se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.-Resultados obtenidos en cada una de las muestras

PBA	RESPUESTA			
	t (min.)	Q (gr./min.)	η (dl/gr.)	V(%)
1	9.17	8.4759	0.3725	49.271
2	9.88	0.5833	0.8308	12.154
3	8.83	5.2348	0.7878	17.896
4	9.75	4.3202	1.5867	68.796
5	5.75	6.2525	0.5092	17.722
6	7.75	3.8333	0.6599	67.685
7	5.42	5.3505	1.5225	93.632
8	6.50	3.0628	0.8901	30.964
9	14.50	6.8325	0.5015	19.718
10	7.40	4.8698	0.2950	27.725
11	6.28	1.0114	0.4802	81.668
12	14.50	3.1332	1.4510	46.298
13	10.75	5.4080	0.9191	20.044
14	8.55	3.8977	0.0761	45.715
15	11.50	7.9853	1.4130	24.588
16	11.42	2.6971	0.4728	20.331

Donde: t=Tiempo de residencia, Q=Flujo másico, η =Viscosidad Intrínseca, V=Variación del flujo másico

En las siguientes graficas se muestra el efecto que tiene cada uno de los factores en las diferentes variables de respuesta, para obtener las graficas se utilizo los valores promedio de respuesta en cada uno de los niveles definidos en el diseño de experimento.

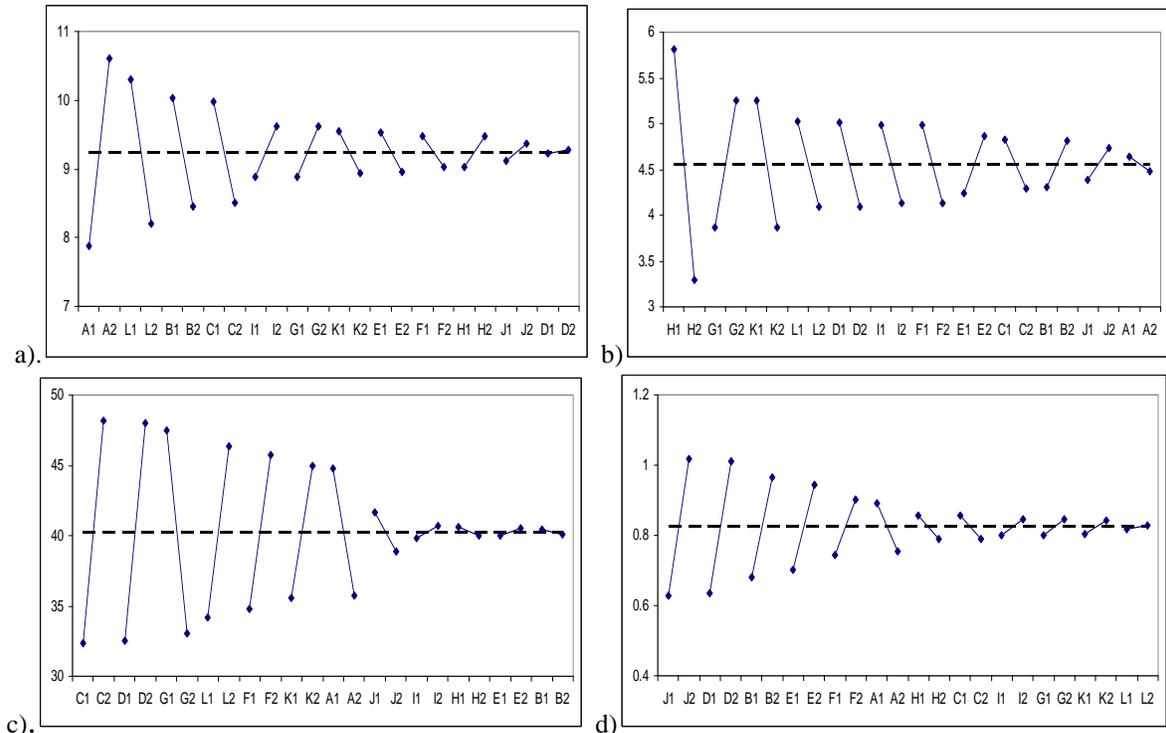


Figura 1.- Efecto de los factores en cada variable de respuesta: a).Tiempo de residencia, b). Flujo másico promedio, c). Variación en el flujo másico, d). Viscosidad Intrínseca

Analizando los datos se determinaron los factores que tienen un impacto significativo en el proceso de extrusión, teniendo que el contenido de PET de botellas con volumen mayor a 2 litros y la del polipropileno tienen un efecto significativo en la viscosidad intrínseca del producto obtenido; El PET de envases menores a 2 litros y el PET de envases de agua purificada impactan significativamente en el valor del flujo másico; Finalmente la temperatura de extrusión y la temperatura de secado (pretratamiento) tienen un efecto significativo en la variación del flujo másico. Por lo anterior se determinaron las condiciones más apropiadas de estos factores para su implementación en el proceso, y las cuales se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 4.- Valores apropiados para factores con impacto significativo

FACTOR	DESCRIPCION	U's	VALOR	OBSERVACIONES
A	Temperatura de extrusión	°C	300	
D	Composición de Polipropileno	%	2	
G	Composición de RPET alta viscosidad	%	10	Envases de Agua purificada
H	Composición de RPET cristalino	%	5	Envases <2.0 lts.
J	Composición de RPET no recomendado	%	0	Envases >2.0 lts.
L	Temperatura de secado	°C	50	

Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos tenemos las siguientes conclusiones:

- 1.- La presencia de mezclas y contaminantes afectan significativamente el desempeño del proceso del extrusión en comparación con el uso de PET virgen y PET reciclado seleccionado, sin embargo existen condiciones que tienen factibilidad de uso de mezclas de PET y presencia de contaminantes.
- 2.- El uso de mezclas de PET reciclado reducen significativamente los costos de producción de este proceso, ya que se evita etapas de selección en la etapa de pretratamiento.
- 3.- Se confirma que para la fabricación de fibra poliéster a partir de PET reciclado se debe evitar la presencia de envases con volumen mayor a 2 litros de acuerdo a lo publicado en la bibliografía.

Referencias

Ejemplos:

1. Awaja, F., Pavel, D. , *European Polymer Journal* 1998, 41, 1453-1477.
2. Mancini, D.S., Matos, I.G., Almeida, R.F., *Polímeros: Ciencia y tecnología*, 2004, 002, 69 – 73.
3. Gurudatt, K., De, P., Rakshit, A. K., Bardhan. M. K., *Journal of Industrial Textiles* 2005; 34; 167.
4. Abbasi, M., Mojtahedi, M.R.M., Khosroshahi, A., *Wiley InterScience*, 2006, 103, 3972-3975.
5. Ziabicki, A. , *Textile Research Journal* 1996; 66; 705.

EFECTO DE LA TEMPERATURA DE POSTPROCESADO EN LA EVOLUCIÓN DE LA ACUMULACIÓN DE POLIENOS EN FORMULACIONES PLASTIFICADAS CONTENIENDO PVC

Pilar A. Haro-Gutiérrez¹, Diana Carolina Mariscal A.¹, Luis J. González-Ortiz^{1*}, Jesús Arellano C.², Eduardo Mendizábal M.¹, Carlos F. Jasso Gastinel², Martín Arellano²

*Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías. Departamentos de Química¹ e Ingeniería Química².
Universidad de Guadalajara. México. *ljglez@yahoo.com.mx*

Resumen- El PVC suele degradarse durante el procesamiento, formando secuencias poliénicas conjugadas que colorean el material, desprendiéndose HCl como producto adicional; han sido también reportados el entrecruzamiento molecular y la formación de especies de bajo peso molecular. Con intención de mejorar la estabilidad en las formulaciones plastificadas de PVC, se utilizan estearato de calcio y/o de zinc, así como aceite epoxidado de soya como estabilizantes. Sin embargo, con la intención de obtener mejoras adicionales, se ha propuesto el uso de d-sorbitol o fosfito de trifenílo como coestabilizantes. La concentración de polienos conjugados (P_n) puede ser determinada mediante espectroscopía UV-visible. En un trabajo previo, se estudio el comportamiento degradativo de formulaciones postprocesadas mediante calentamiento isotérmico a 150°C. No obstante, se tienen evidencias de que las tendencias generales del proceso degradativo pueden cambiar a temperaturas menores, por lo cual, en este trabajo fue hecho un estudio equivalente sometiendo las muestras procesadas a un calentamiento isotérmico a 120°C, buscando evaluar el efecto de la temperatura en la conducta degradativa de los materiales, encontrando en muchos casos que, las tendencias encontradas a altas temperaturas no son reproducibles a temperaturas menores.

Introducción

El PVC suele degradarse durante el procesamiento, formando secuencias poliénicas conjugadas que suelen colorean el material; en dichas reacciones primarias, el HCl es desprendido como un producto adicional, siendo este catalizador de la reacción de dehidroclorinación [1-2]. Además, ha sido reportado el entrecruzamiento molecular y la formación de especies de bajo peso molecular (benceno, tolueno, etc), como consecuencia de las llamadas reacciones secundarias [2]. Con la intención de mejorar la estabilidad en las formulaciones plastificadas de PVC, han sido utilizados estearato de calcio ($CaSt_2$)y/o de zinc ($ZnSt_2$)[1-3]. El estearato de zinc realiza su acción estabilizadora sustituyendo los cloros lábiles (arílicos)de la cadena de PVC por grupos éster (estabilizante primario) [2]. Por otro lado, el estearato de calcio reacciona con el HCl producido por la reacción de degradación evitando que éste realice su acción catalizadora (estabilizante secundario) [2]. Por la acción estabilizante del $ZnSt_2$ se produce cloruro de zinc, el cual también ejerce una acción catalizadora de la reacción de degradación [2]. Cuando en una formulación están presentes ambos estearatos se lleva a cabo una reacción de intercambio entre el $ZnCl_2$ y $CaSt_2$, regenerando el estearato de zinc y consumiendo el indeseable cloruro de zinc [2]. Adicionalmente, ha sido demostrada la acción estabilizante del aceite epoxidado de soya (atrapa el HCl) en dichas formulaciones [4].

Sin embargo, con la intención de mejorar la estabilidad del sistema, ha sido propuesto el uso de agentes coestabilizantes, entre los cuales se encuentran el d-sorbitol [2,3,5] y el fosfito de trifenílo [2]. Por otra parte, la espectroscopía ultravioleta-visible ha

sido utilizada para cuantificar la concentración de los diferentes polienos conjugados (P_n), presentes en formulaciones conteniendo PVC [4]. Así, el presente trabajo busca evidenciar el efecto de la que produce la adición de dichos coestabilizantes, en la evolución de los valores de P_n medidos en formulaciones plastificadas conteniendo PVC que fueron sometidas a un calentamiento isotérmico a 120 ó 150°C .

Sección Experimental

Fueron preparadas las tres familias de formulaciones siguientes: a) sin coestabilizante, b) con 0.25 phr de d-sorbitol y, c) con 0.25 phr de fosfito de trifenilo. En cada familia fueron consideradas 12 formulaciones conteniendo 45 phr de DEHP (0 o, 6 phr de ESO y, 1.0 phr de mezcla de estearato de calcio y zinc; fracción masa de estearato de calcio en la mezcla de estearatos (X_{CaSt2}): 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 o, 1.0). Las formulaciones fueron preparadas mezclando en seco los componentes, procesando dicha mezcla mediante extrusión para obtener la granza. Siendo esta última extruida para obtener listones. Los listones fueron sometidos a un proceso de calentamiento isotérmico (150±5°C ó 120 ±5°C) durante tiempos preestablecidos. Los valores de P_n a diferentes tiempos de degradación, fueron cuantificados mediante espectroscopía de UV-visible.

Resultados y Discusión

Al analizar el efecto de la adición del agente coestabilizante en las formulaciones ricas en Zn (Figuras 1 y 2), resulta claro que, independientemente de la X_{CaSt2} utilizada, la adición de fosfito de trifenilo mejora ligeramente la estabilidad de la formulación al procesado, es decir, son observados valores de P_n^0 menores que los obtenidos en formulaciones equivalentes no coestabilizadas o estabilizadas con d-sorbitol. Adicionalmente, en dichas figuras puede verse que, en las formulaciones conteniendo ambos estearatos, la adición de d-sorbitol puede ser considerada perjudicial (al menos en lo que a acumulación de polienos y, consecuentemente, a la coloración de la formulación se refiere), ya que, en términos generales, las formulaciones conteniendo dicho componente presentan una mayor acumulación de polienos al finalizar el procesado.

En lo que respecta al efecto de la presencia de ESO, es posible afirmar que, en el caso de las formulaciones coestabilizadas, la presencia de dicho componente no tiene efecto significativo en la estabilidad térmica al procesado. En contraparte, en las formulaciones no coestabilizadas es posible notar que, la adición de ESO promueve una acumulación ligeramente mayor de los polienos más cortos, sin embargo, el efecto tiende a invertirse al aumentar el valor de n , por lo que, a priori, podría hacer esperable que no se observaran cambios de coloración significativos entre formulaciones equivalentes que únicamente difieren en la presencia de ESO.

Finalmente, al analizar el efecto de la temperatura en la tasa de acumulación de polienos, es posible observar los hechos siguientes:

- a) El cociente $dP_n/dt(150^\circ\text{C})/dP_n/dt(120^\circ\text{C})$ es fuertemente dependiente del valor de n , mostrando en algunos casos dependencias opuestas; ello implica que los análisis

- comparativos de estabilidad de formulaciones estimados a partir de degradaciones a una cierta temperatura, no deben ser directamente extrapolados a otras temperaturas.
- b) En la mayoría de las formulaciones coestabilizadas con d-sorbitol, para ciertos valores de n , el cociente $dP_n/dt(150^\circ\text{C})/dP_n/dt(120^\circ\text{C})$ llega a ser menor que 1, es decir, la tasa de acumulación de los polienos largos es mayor a 120°C que a 150°C ; ello es un indicio de la presencia relevante de procesos que consumen polienos largos que ocurren en proporción comparativamente mayor a 150°C que a 120°C .
 - c) En las formulaciones carentes de CaSt_2 y de ESO (las más inestables), el nivel de degradación disminuye abruptamente (1 o 2 órdenes de magnitud) al disminuir la temperatura de degradación, en tanto que, en las formulaciones carentes de CaSt_2 , pero conteniendo ESO, esa tendencia sólo aparece en la formulación no coestabilizada; ello corrobora la importancia de considerar, al menos para ciertas formulaciones, que el comportamiento degradativo es altamente dependiente de la temperatura y la magnitud de la dependencia es fuertemente influenciada por la composición del material.
 - d) La mayoría de las formulaciones conteniendo ambos estearatos (excepto formulaciones 45/0 coestabilizadas con fosfito de trifenilo y 45/0 sin coestabilizante preparada con una $X_{\text{CaSt}_2}=0.2$), muestran, para todos los valores de n , cocientes $dP_n/dt(150^\circ\text{C})/dP_n/dt(120^\circ\text{C}) < 10$.

Conclusiones

La gran dependencia de los valores de los cocientes $dP_n/dt(150^\circ\text{C})/dP_n/dt(120^\circ\text{C})$ con el valor de n y con la composición de la formulación, dejan claro que, al menos en ciertas formulaciones (aquellas mostrando valores altos de dicho cociente), es importante realizar estudios degradativos a temperaturas lo más cercanas posible a las condiciones de uso del material, ya que, en esos casos subsiste un alto riesgo de considerar inadecuadamente como reales, tendencias estimadas a partir de estudios de degradación acelerados.

Referencias

1. M. H. Fisch y R. Bacaloglu. *Plast. Rubber Compos.* 1999, 28, 119.
2. R. Bacaloglu, M. H. Fisch, J. Kaufhold y H.J. Sander *en Plastics Additives Handbook* 5^a Ed., H. Zweifel, Editor, Hanser Gardner, 2001, 427.
3. R. Benavides, M. Edge, N.S. Allen y M. M. Tellez. *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 68, 11.
4. H. Baltacioglu y D. Balköse *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 74, 2488.
5. T. Iida, K. Goto. *J. Appl. Polym. Sci.* 1980, 25, 895.

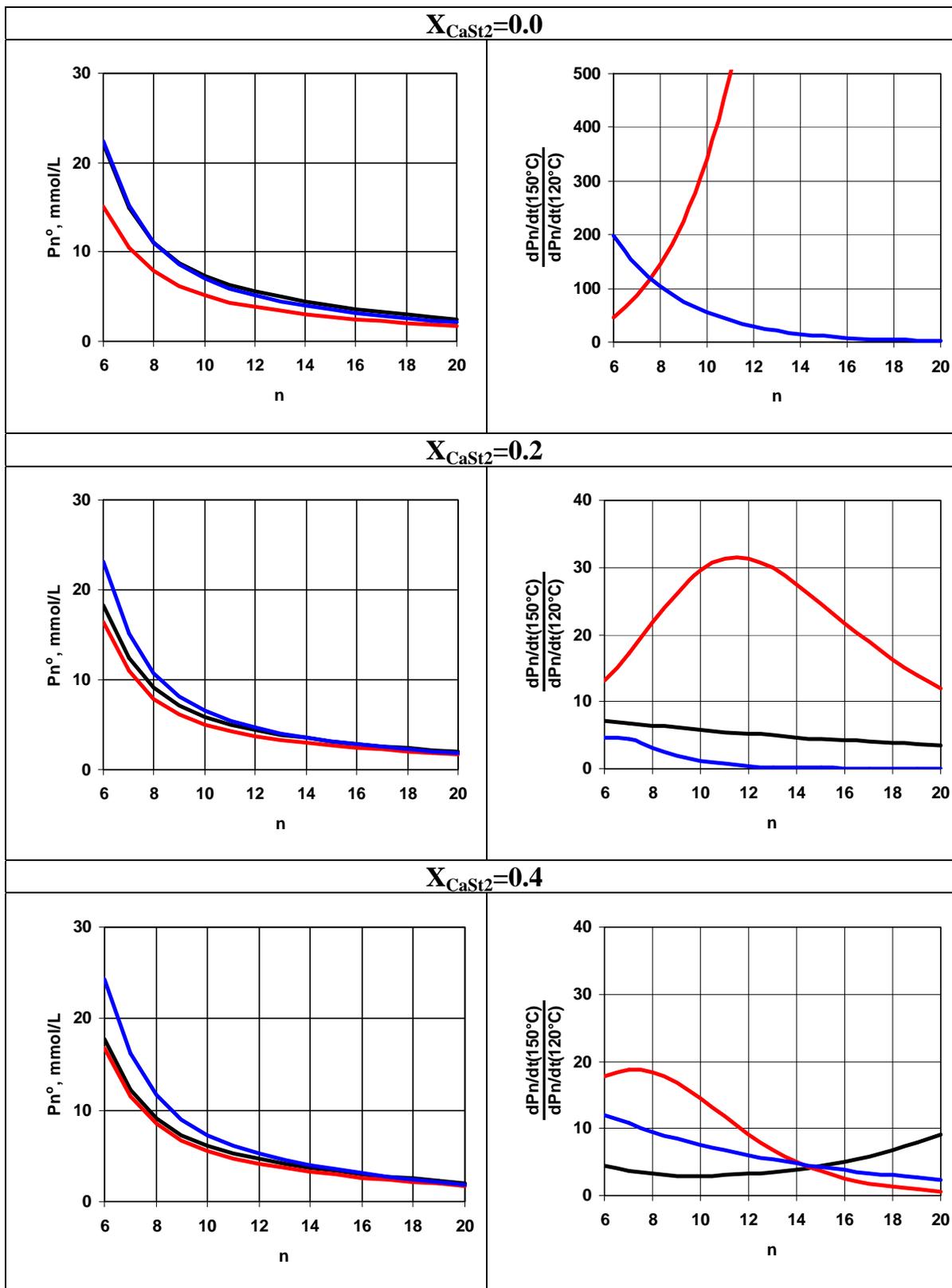


Figura 1. Concentración inicial de polienos (P_n°) y tasas de acumulación de polienos (dP_n/dt), observadas durante el calentamiento a 150°C de las formulaciones 45/0 preparadas con las X_{CaSt2} indicadas. — sin coestabilizante, — d-sorbitol, — fosfito de trifenilo.

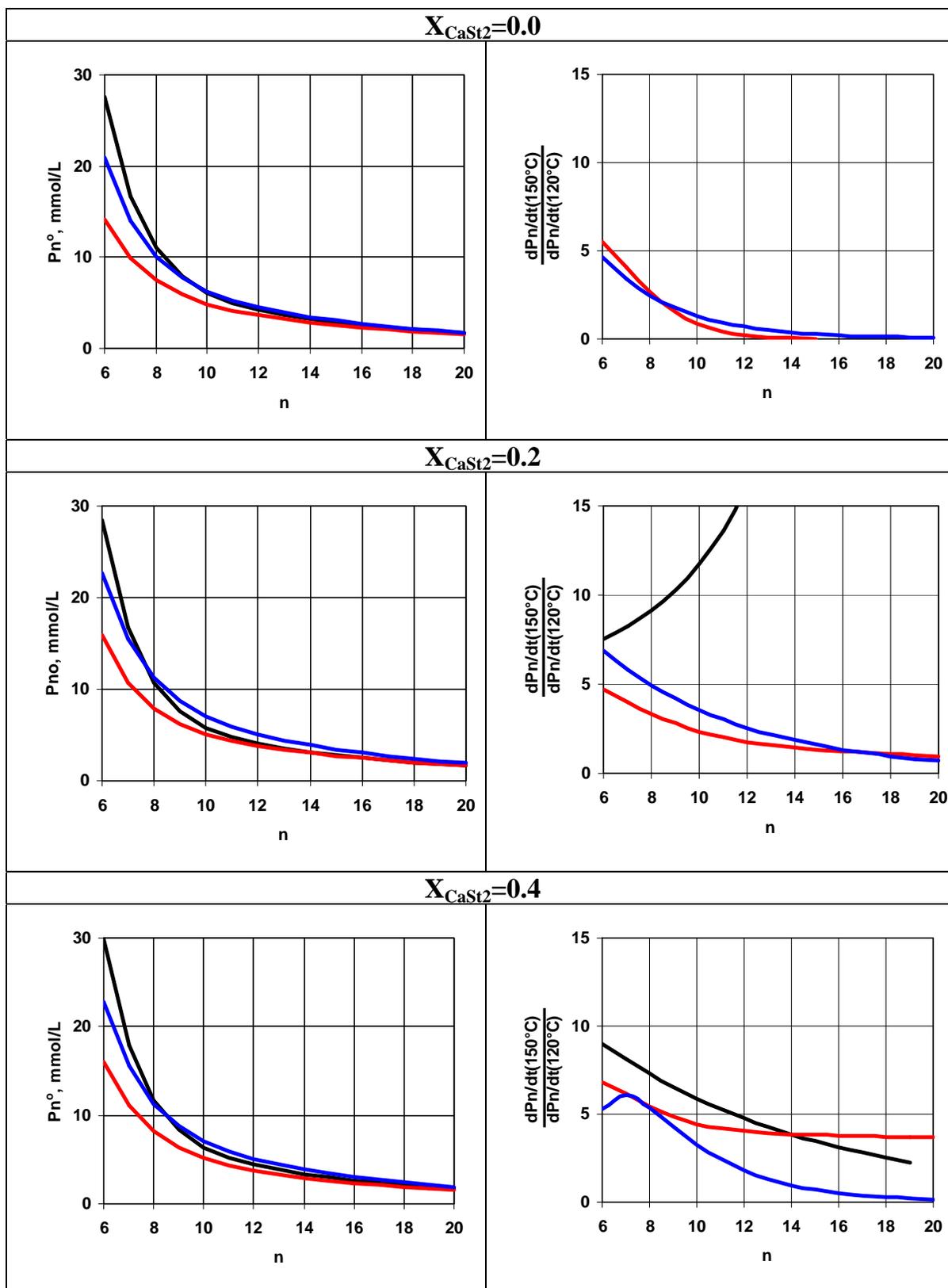


Figura 2. Concentración inicial de polienos (P_n°) y tasas de acumulación de polienos (dP_n/dt), observadas durante el calentamiento de las formulaciones 45/6 preparadas con las X_{CaSt_2} indicadas. — sin coestabilizante, — d-sorbitol, — fosfito de trifenílo.

"301" COMPARADOR ÓPTICO, UNA HERRAMIENTA EN LA MEDICIÓN DE MESO ESTRUCTURAS DE BIOHIDROGELES.

Silvia Beatriz Mercado Ramírez, zirtaheb@hotmail.com, Centro de Enseñanza Técnica Industrial, Mexico; María Teresa Híjar Estrada, tere_hijar@yahoo.com, Centro de Enseñanza Técnica Industrial; Hector Martínez Guzmán, hectorg@gdl.ceti.mx, Centro de Enseñanza Técnica Industrial; Ignacio Reyes González, indurey@hotmail.com, Universidad de Guadalajara; Martha Alejandra Cerpa Gallegos, cerpag@ceti.mx, Centro de Enseñanza Técnica Industrial.

En este trabajo, se reporta una nueva técnica de medición de multiestructuras de biohidrogeles ácido acrílico/queratina. Se han reportado multiestructuras en hidrogeles sintetizados a partir de ácido acrílico-co-acrilamida por diferentes vías de iniciación, con y sin tratamientos térmicos, así como la presencia de micro, meso y macroestructuras. El análisis de las estructuras resulta de gran importancia para poder predecir cinéticas de hinchamiento en muy cortos tiempos. Por medio de un comparador óptico es posible obtener longitudes características de la estructura facilitando el desarrollo experimental, ya que sin esta nos conlleva a seguir una cinética por largos tiempos.

EFFECTO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO EN LA RUGOSIDAD DE LAS FIBRAS DE CARBÓN HECHAS CON PAN Y COMONOMERO ACETATO DE VINILO

A. Champi3n-Coria¹, O. Sarmiento-Mart3n3pez¹, P.J. Herrera Franco², A. Valadez², J. C. Tapia-Picazo³,
A. Alvarez-Castillo¹

1. Instituto Tecnol3gico de Zacatepec. Divisi3n de estudios de posgrado e Investigaci3n-Departamento de Ingenier3a Qu3mica y Bioqu3mica- Dpto. de Ciencias B3sicas-Dpto. Metal-Mec3nica, Calzada Tecnol3gica N3mero 27, Zacatepec, Morelos, M3xico. C.P. 62780
2. Centro de Investigaci3n Cient3fica de Yucat3n, A.C. Calle 43 # 130, Col. Chuburn3, M3rida, Yucat3n, M3xico
3. Instituto Tecnol3gico de Aguascalientes, Aguascalientes, Ags., 20256, M3xico.

Resumen – Se compar3 la rugosidad (acabado) de las fibras de poli(acrilonitrilo) PAN y comonomero de, Acetato de vinilo. Se evalu3 cualitativamente y cuantitativamente la influencia que tienen la variable de tiempo de proceso para la obtenci3n de las fibras precursoras de carb3n, en el acabado (visto por SEM) y densidad de los materiales obtenidos y se compararon con una muestra de referencia. Todas las fibras fueron tratadas a 500 °C y a la misma elongaci3n para lograr alinear el PAN en el proceso. Se encontr3 que a medida que aumentamos el tiempo de procesado en aire y en Nitr3geno, la densidad y el acabado de la fibra mejoran sustancialmente.

1. Introducci3n

El poli(acrilonitrilo) PAN contiene grupos polares de nitrilo, lo que dificulta el alineamiento de las cadenas moleculares en el proceso de hiladura para la obtenci3n de las fibras de carb3n. Debido a esta dificultad, se usa un copol3mero de PAN, cuyas concentraciones del comonom3ro, generalmente oscila entre 2% y el 15%. Los comonom3ros t3picos utilizados son: El 3cido acr3lico, 3cido metacr3lico, metacrilato¹, 3cido itaconico^{2, 3, 4, 5}, metil acrilato⁶. La funci3n del comonom3ro es la de interrumpir parcialmente las interacciones nitrilo-nitrilo, lo que permite una mejor alineaci3n de la cadena y por consiguiente, reduce la temperatura durante el tratamiento t3rmico⁷.

Los comonom3ros neutrales como acrilato de metilo (MA) y metacrilato de metilo (MMA), aumentan la solubilidad, deformabilidad y la facilidad de ser hilado⁸. Adem3s, la

composición del comonomero del PAN juega un papel muy importante en la estabilización oxidativa de las fibras⁹.

Aun cuando la celulosa fué el primer precursor para producir fibras de carbón ha caído en desuso y actualmente, el poli (acrilonitrilo) [PAN] es el precursor predominante¹⁰. En años recientes, el uso de otros precursores novedosos para la producción de fibras de carbón han sido investigados, entre los que podemos mencionar, PAN^{11,12,13} y lignina mezclada con diferentes polímeros [poliolefinas, poliéster, poli (óxido de etileno)(PEO), etc.]^{14, 15, 16, 17}

Por lo que el propósito de la presente contribución es la evaluación cuantitativa y cualitativa del acabado en fibras de carbón precursoras obtenidas con copolímeros novedosos con base en acetato de vinilo y su comparación con el copolímero tradicional de acrilato de metilo.

2. Sección Experimental

2.1 Fibras de Carbón

Las fibras precursoras de las fibras de carbón usadas en este estudio fueron proporcionadas por el Instituto Tecnológico de Aguascalientes. Las cuales se obtuvieron de manera industrial a una temperatura de 500 °C, atmósfera de aire y a la misma elongación para lograr alinear el PAN en el proceso, utilizando un copolímero novedoso basado en los monómeros de acrylonitrile (AN) y acetato de vinilo (VA).

2.2 Caracterización de las Fibras de carbón

Las fibras fueron caracterizadas mediante la evaluación de la densidad aparente en plásticos basándose en el método ASTM D 1895-96R10 Test Methods for Apparent Density, Bulk Factor, and Pourability of Plastic Materials. Mientras que la rugosidad o acabado fue evaluado cualitativamente por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

III Resultados y Discusión

En la Tabla I se enlistan las fibras evaluadas en el presente trabajo, asociados con su densidad obtenida con la norma ASTM. La primera fila corresponde a la fibra de referencia o de comparación.

Como puede observarse las condiciones del proceso afectan fuertemente la densidad de las fibras. A medida que aumentamos el tiempo de procesado, aumentamos la densidad de las fibras. La dependencia de estas variables es prácticamente lineal.

Tabla I. Fibras de carbón analizadas en el presente trabajo y sus característica en el procesado, así como también su densidad asociada.

Muestra	Densidad (g/cm ³)	Contenido de comonomero	Espesor determinado por SEM (μm)	Tiempo de Proceso, hr
Fibra Original		alto	14.8	3
1	1.230	bajo	22.7	2
2	1.255	bajo	17.7	2,2
3	1.278	bajo	10	2,4
4	1.282	bajo	9	2,5
5	1.325	bajo		2,7
6	1.378	bajo		3

Por otro lado, en la Figura 1 muestra la morfología axial de las micrografías obtenidas por SEM para estas muestras. Tal como se analizó la variable densidad, a medida que aumentamos el tiempo de procesado se disminuye la cantidad de defectos en las fibras, así como también, disminuye cualitativamente la rugosidad de las muestras, es decir, las fibras se encuentran más lisas y con menos defectos superficiales.

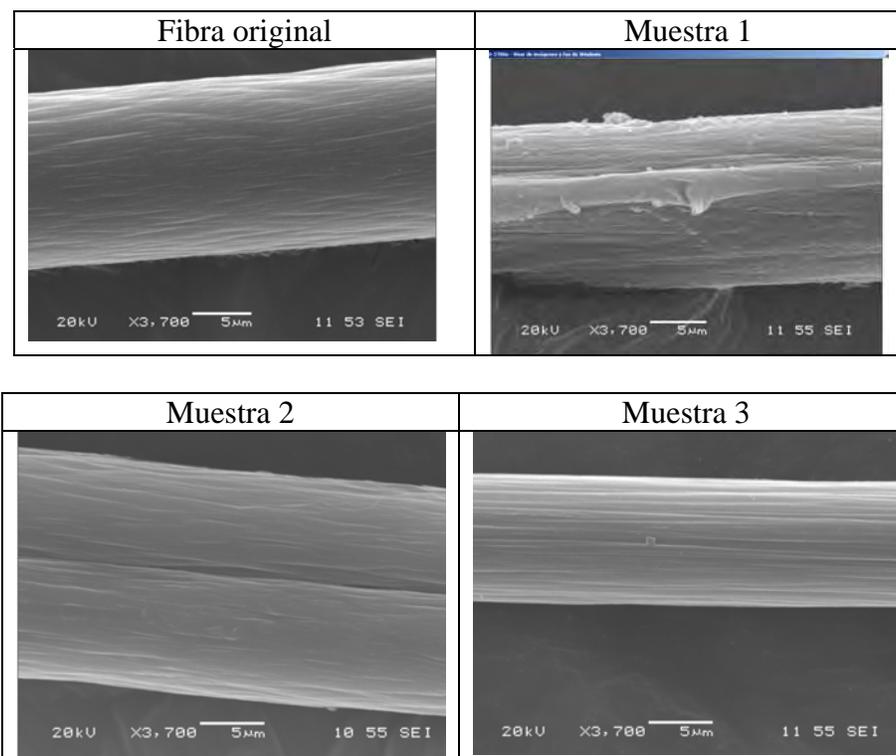


Figure 1. Acabado de las fibras de carbón observado por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) de las muestras en función del tiempo de procesado

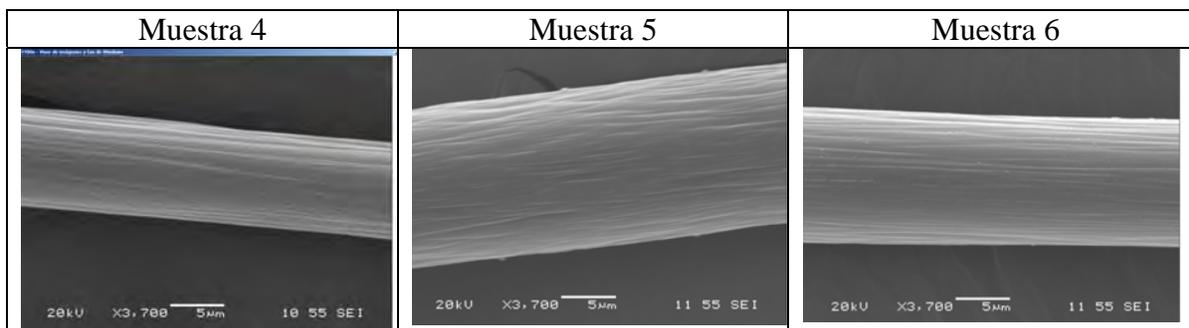


Figure 1. Continuación.....Acabado de las fibras de carbón observado por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) de las muestras en función del tiempo de procesado

Por otro lado, la superficie está ordenada en el sentido del procesamiento de la fibra y forman surcos con sus correspondientes crestas y valles en todas las muestras. Como puede verse, todas las microfibras están orientadas en el sentido de la fibra, las cuales, están entrelazadas y apiladas, formando una red tridimensional. Este tipo de ordenamiento se ha producido idénticamente en otros trabajos¹⁸

IV Conclusiones

El tiempo de procesado es fundamental en la densidad y en el acabado de las muestras. Específicamente hablando, cuando aumentamos el tiempo de procesado de las fibras, se aumenta la densidad de la muestra y el acabado se hace más perfecto, es decir, con menos defectos, mas lisas.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo del Instituto Tecnológico de Aguascalientes, particularmente el Escribir el texto de los agradecimientos (Times New Roman 12, espacio simple, párrafo justificado).

Referencias

1. Marilyn L. Minus and Satish Kumar, *JOM*, 2005, **57(2)**, pp. 52-58.
2. Irina F. Catta Preta, Solange K. Sakata, G. Garcia, J. P. Zimmermann, F. Galembeck, Claudia Giovedi, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 87 (2007) 3, 657–659

3. Meijie Yu, Chengguo Wang, Yujun Bai, Yanxiang Wang, Yong Xu, *Polymer Bulletin* (2006), 757–763
4. Minxia Ji, Chengguo Wang, Yujun Bai, Meijie Yu, Yanxiang Wang, *Polymer Bulletin* (2007), 381–390
5. Xing-guang Dong (), Cheng-guo Wang and Chen Juan, *Polymer Bulletin* (2007), , 1005–1012
6. A. T. Kalashnik, A. T. Serkov, *Fibre Chemist*~36, 2000, (5), 356-34.
7. R. Devasia, C. P. Reghunadhan Nair, P. Sivadasan, B. K. Catherine and K. N. Ninan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 88 (2003) 915
8. P. Bajaj, D. K. Paliwal and A. K. Gupta, *J. Macromol. Sci. Chem.*, (1991) C13, 1
9. R. Devasia, C. P. Reghunadhan Nair, P. Sivadasan, K. N. Ninan, *Polym. Int.*, 54 (2005) 1110.
10. L. Schutzenberger, *C.R.Acad. Sci. (Paris)*, 111 (1890), pp. 774–778.
11. I. F. Catta Preta, S. K. Sakata, G. Garcia, J. P. Zimmermann, F. Galembeck, C. Giovedi, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 87 (2007) 3, 657–659.
12. A. T. Kalashnik, A. T. Serkov, *Fibre Chemist*, 2000, Vol. 32, No. 5, pp. 356-364,
13. M. Yu, C. Wang, , Y. Bai, Y. Wang, Y. Xu, *Polymer Bulletin* (2006), 57, 757–763
14. J.F. Kadla, S. Kubo, R.A. Venditti, R.D. Gilbert, A.L. Compere, W. Griffith. *Ligninbased Carbon Fiber For Composite Fiber Application. Carbon*, (2002), **40**, 2913
15. W.L. Griffith, A.L. Compere, C.F. Leitten, Jr., J.T. Shaffer, *Sampe International Technology Conference* (2002).34, 959
16. A.L. Compere, W.L. Griffith, C.F. Leitten, Jr., And J.T. Shaffer, *Sampe International Technology Conference* (2001), 33, 1306
17. W.L. Griffith, A.L. Compere, J.T. Shaffer, C.F. Leitten, Jr., R.D. Gilbert, J.F. Kadla, S. Kubo, R.A. Venditti, *Sampe Midwest Advanced Materials And Processing Conference*, (2000).Pp. 24-30
18. XU Haiping, SUN Yanping, CHEN Xinmou, *Chinese Science Bulletin* 2006 Vol. 51 No. 10 1255—1260

MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA PROCESOS DE SEPARACIÓN

EVALUACIÓN PRELIMINAR DE POLIACRILAMIDAS HIDRÓFOBAMENTE MODIFICADAS INTRODUCIDAS EN UNA FORMULACIÓN DE PINTURAS

Sergio Díaz-Silvestre¹, Valeria Jordana Gonzalez-Coronel¹ y Enrique Jimenez-Regalado²

²Centro de Investigación en Química Aplicada, ¹Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio sin num., Col. San Manuel CP72840, valerijordana@yahoo.com.mx

Se analizará el comportamiento de las poliacrilamidas hidrófobamente modificadas sintetizadas en solución. Las poliacrilamidas hidrófobamente modificadas han demostrado tener un gran poder espesante en solución acuosa, dentro de este trabajo se analizarán poliacrilamidas hidrófobamente modificadas (telequelicas, multiunion y combinadas); para observar su comportamiento en una formulación de pinturas comercial a diferentes concentraciones de polímero y no como un componente aislado; se usará un reómetro físico de Anton Paar con una geometría de cono plato para ver la viscosidad frente a un esfuerzo de corte bajo, típico en la aplicación de las pinturas y así comparar cuál de estas poliacrilamidas hidrófobamente modificadas proporciona la viscosidad necesaria y adecuada en la formulación comercial.

Introducción

Las pinturas base-agua son dispersiones complejas que contienen diferentes compuestos que pueden interactuar con espesantes asociativos e influenciar el comportamiento reológico⁶, uno de los componentes principales es el espesante, ya que este le da a la pintura la consistencia adecuada, lo que comúnmente a la vista del consumidor le da la idea de que la pintura tiene una buena calidad. Las formulaciones para pinturas constan de pigmentos, cargas disolventes, resina y aditivos,⁵.

Los espesantes son también llamados modificadores reológicos por su capacidad de cambiar la reología de la formulación⁴. En una formulación de pintura es preciso conocer su reología con el fin de adecuar cada producto a las necesidades de almacenaje, aplicación, etc⁵. Los esfuerzos de corte en la aplicación de una pintura son bajos de ahí que el estudio reológico se planteó a esfuerzos de corte cero.

Las poliacrilamidas hidrófobamente modificadas poseen un gran poder espesante como se ha demostrado en estudios anteriores; estas son polímeros asociativos formados por una parte hidrófila que consta de una cadena polimérica central y otra formada por grupos hidrófobos situados en los extremos y a lo largo de la cadena polimérica³. Recordemos que anteriormente se clasificaban en telequelicas y multiunion, aunque recientemente se ha introducido una nueva estructura denominada combinada, que como su nombre lo dice contiene grupos hidrófobos tanto en los extremos como a lo largo de la cadena polimérica^{2,3}.

Los polímeros asociativos hidrófobamente modificados, son moléculas con características anfifílas al estar disueltos en un disolvente polar como el agua. Esta propiedad otorga a estos materiales la capacidad de formar agregados que interaccionan dinámicamente con el solvente, aumentando drásticamente la viscosidad del medio. Además estos materiales presentan propiedades viscoelásticas debido a fuertes interacciones intermoleculares de las estructuras de los agregados. Estas propiedades son fuertemente dependientes de fuerzas externas aplicadas a las soluciones de estos materiales³.

La propiedad para formar agregados en medio acuoso de los polímeros asociativos como lo son las poliacrilamidas hidrofobamente modificadas es lo que resulta tan prometedor para creer que estas presentaran un efecto positivo, es decir que modificarán la viscosidad de la formulación de pintura para alcanzar valores aceptables en una pintura comercial. Ya que las pinturas oscilan en un intervalo de 8,000 a 16,000 cps.

Sección Experimental

Preparación de espesantes

Se usó como espesante el copolímero PAM-co-HDAM/16, el cual es un copolímero de acrilamida-co-hexadecilacrilamida, modificado con un iniciador hidrófobo de una cadena hidrocarbonada de 16 átomos de carbono, este copolímero tiene un 0.0092% mol de hidrófobo y un Mw de 250000 gmol, lo que conlleva a 15 grupos hidrófobos por cadena polimérica.

Para la preparación de la muestra polimérica se pesaron 0.4 gr de poliacrilamida hidrófobamente modificada y se disolvieron en 20 gr de agua, se colocó en vaso de precipitado y se puso en una parrilla de agitación para disolver el polímero hasta que quedara una mezcla homogénea.

Preparación de la formulación

Para la preparación de la formulación se siguieron dos métodos:

Formulación Previa

En la preparación de mezcla de la formulación de pintura y polímero se tomaron, 0.5gr de esta mezcla y se agregó en 10.22 gr de pintura sin espesante y se procedió a colocarlos en agitación durante 45 min.

Formulación Directa

Se tomaron, 2.2692 gr de poliacrilamida hidrófobamente modificada y se agregó en 60.14 ml de pintura sin espesante y se procedió a colocarlos en agitación durante 45 min con un motor a 1200 rpm para lograr que estas se mezclaran.

Mediciones Reológicas

Las mediciones reológicas fueron efectuadas en un reómetro Anton Paar Physica, a 25°C en estado estacionario.

El estudio en régimen de estado estacionario se observó el comportamiento de la viscosidad contra el esfuerzo de corte. En estos, se colocaron las muestras de la solución de poliácridamida hidrófobamente modificadas, la pintura comercial y la pintura sin espesante.

Resultados y Discusión

Se observó un claro aumento de la viscosidad en la formulación de la pintura a la cual se agrega el copolímero en comparación con la viscosidad de la formulación de pintura sin espesante, Figura 1^a y Figura 2B.

Comparando los métodos de preparación, se observa que la mejor opción para preparar el recubrimiento es de manera directa, ya que dicha formulación presentó una η_0 más alta que la formulación previa. (Figura 2)

Además se observa que en la formulación directa, se mantiene la viscosidad durante un intervalo más amplio de velocidad de corte, comparada con la formulación comercial, donde desde 1 1/s decae la viscosidad.

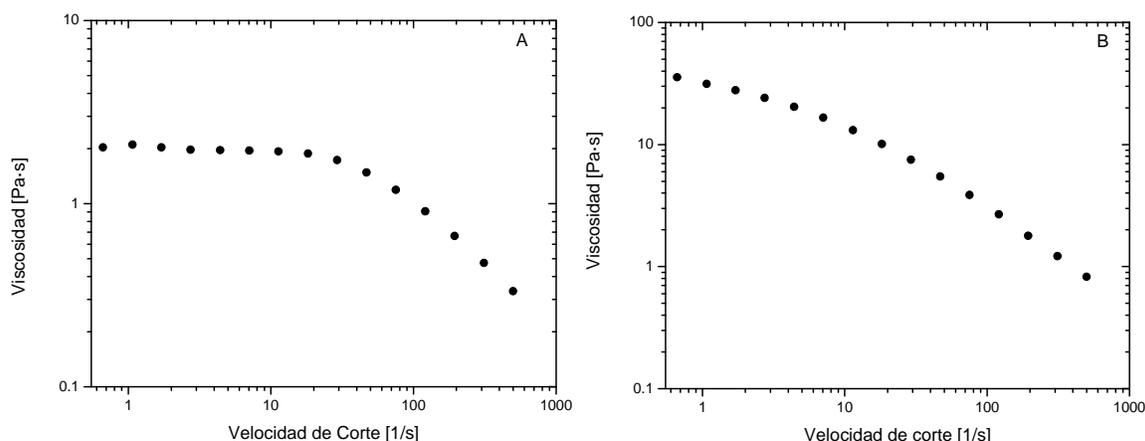


Figura 1. Variación de viscosidad en: A) la formulación sin espesante y B) en la formulación comercial

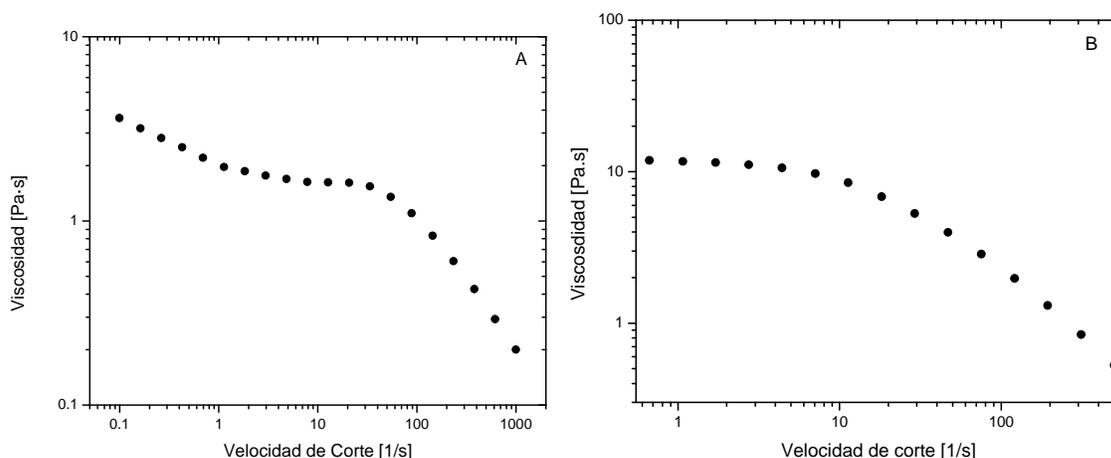


Figura 2. Variación de la viscosidad en: A) la formulación con el espesante preparado en solución acuosa y B) en formulación con espesante agregado directamente.

Conclusiones

Se noto en estos estudios el efecto espesante del polímero utilizado, aunque la muestra también mostro tendencia a la gelificación. Además se concluye que la mejor manera de incorporar el polímero es directamente a la formulación.

Agradecimientos

Al proyecto PROMEP/103.5/09/4194 por el apoyo en la realización de este trabajo.

Referencias

1. V. González-Coronel, Jiménez-Regalado. *Polymer Bull.*2009,62, 728.
2. A. Lara-Cisneros, C. Rivera-Vallejo, E. Jiménez-Regalado. *Polymer Bulletin.* 2007, 58,425-426.
3. V. González Coronel, Tesis, Centro de Investigación en Química Aplicada, 2007.
4. A. Maestro Garriga, Tesis, Universidad de Barcelona, 2002.
5. J. Calvo Carbonell, *Pinturas y recubrimientos introducción a su tecnología*, Díaz de Santos, Barcelona, 2009.
6. V. González Coronel in SPM 18, Saltillo, 2006.

SEPARACIÓN DE COMPUESTOS QUIRALES, MEDIANTE MEMBRANAS ENANTIOSELECTIVAS DE DERIVADOS DE ACETATE DE CELULOSA (CA'D).

H. Espinoza-Gómez^{1,a}, L. Z Flores-López², E. Rogel-Hernández^{1,b}, E. Vélez^{1,c} and M. Martínez^{1,d}

¹ Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería. Universidad Autónoma de Baja California. hspinoza@uabc.edu.mx; ^{1,b} eduardorogel60@uabc.edu.mx; ^{1,c} evelez@uabc.edu.mx; ^{1,d} manuel170862@uabc.edu.mx. ² Instituto Tecnológico de Tijuana. lzflores@hotmail.com

La resolución óptica de compuestos quirales a través de una membrana sólida enantioselectiva, está en sus inicios y tendrá que mejorar mucho si quiere ser de utilidad práctica. El acetato de celulosa y sus derivados (CA'd) fueron los primeros materiales utilizados en la preparación de membranas por el método de inversión de fase en 1960. El triacetato de celulosa (CTA) fue la primera fase estacionaria quiral práctica de polisacárido, por su parte el butirato de acetato de celulosa (CAB) posee átomos de carbono asimétricos en su estructura molecular y ha sido utilizado como fase estacionaria quiral en HPLC. Este trabajo es un avance de la utilización de CA'd para fabricar membranas enantioselectivas para el aislamiento de los isómeros ópticos de óxido de trans-estilbeno. Esto indica que la enantioseparación a gran escala de mezclas racémicas se podría realizar mediante membranas enantioselectivas en un futuro próximo y que el uso industrial de una membrana de acetato de celulosa enantioselectiva pronto podría ser atractiva. Los CA'd fueron disueltos en una mezcla de acetona y N, N dimetilformamida. Las membranas se prepararon por inversión de fases, con 5 min. de evaporación y colados en agua pura a 5°C. El % de exceso enantiomérico (% ee) máximo obtenido con la membrana CAB 1 (30% CAB, 30% Acetona y 40% N, N dimetilformamida) fue de 60, mientras que con la membrana de CTA 3 (40% CTA, 30% Acetona y 30% N,N dimetilformamida) se logró un 75, en ambos casos determinó por HPLC

Introducción

La necesidad creciente de enantiómeros únicos en las industrias química y farmacéutica ha estimulado una demanda significativa de procesos eficientes para resolver mezclas racémicas. Sin embargo, la separación de enantiómeros es una tarea ardua y difícil debido a que los isómeros quirales que tienen propiedades físicas y químicas casi idénticas. En muchas circunstancias, sólo un enantiómero puede satisfacer las necesidades específicas, mientras que el otro posee una propiedad menor o incluso un efecto negativo.¹ En la actualidad, la enantioseparación se realiza típicamente por cristalización fraccional, métodos microbiológicos, tecnología cinética enzimática de resolución, catálisis asimétrica, separación cromatográfica y de membrana.^{2,3}

Actualmente no hay ningún ejemplo de la aplicación de membranas enantioselectivas en la industria, aunque desde 1980, se han divulgado algunas investigaciones en resolución óptica empleando membranas. Hasta ahora, la mayoría de los enantiómeros separados empleando membranas han sido aminoácidos.⁴⁻¹⁶ Resolución óptica a través de membranas enantioselectivas, también está en sus primeros días y tendrá que mejorar mucho si quiere ser de utilidad práctica.

A pesar de los muchos tipos de membranas que se han reportado, por desgracia, sólo unos pocos polímeros pueden realmente ser utilizados en la fabricación de membranas para su aplicación a escala industrial. Es aún más difícil encontrar un material para la elaboración de una membrana enantioselectiva, que no sólo tenga una buena capacidad de resolución quiral para algunos racematos, sino también buenas propiedades de permeabilidad y

resistencia química y física. Desarrollar una la membrana enantioselectiva utilizando acetato de celulosa sería de gran importancia para la industria de membrana y química en general.

El acetato de celulosa (CA) fue el primer material utilizado para la preparación de membranas por el método de inversión de fases en 1960¹⁷, y también ha sido ampliamente utilizado en la elaboración de membranas de ósmosis inversa, nanofiltración, ultrafiltración, microfiltración¹⁹. El triacetato de celulosa (CAT) es la primera fase estacionaria quiral práctica de polisacárido, el triacetato de celulosa está compuesto por unidades de glucopiranosas que contienen una gran cantidad de carbonos activos quirales en su estructura y que es capaz de formar estructuras helicoidales.^{11,18} El butirato de acetato de celulosa (CAB) posee muchos átomos de carbono asimétricos en su unidad de estructura molecular y se ha utilizado como una fase estacionaria quiral en Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC).¹⁹ Los derivados de acetato de celulosa, han sido utilizados en la resolución de (R,S)-2-fenil-1-propanol.²⁰

Experimental

2.1. Membrana de preparación.

El derivado de acetato de celulosa se disuelve en una mezcla de acetona y DMF. La solución resultante se deposita en una placa de vidrio por 5 min, posteriormente la placa se introduce en un baño coagulado (agua desionizada a 5°C) para preparar la membrana por el método de inversión de fases. La película formada se deja reposar en baño de agua (20°C) durante 24 h, y se almacena en refrigeración.

2.2. Experimento de permeación.

Los experimentos de permeación se realizaron utilizando una celda con una membrana con área efectiva de 7.0 cm² y 100 mL (Fig. 1).⁵ Para el ensayo de permeación, se aplica presión constante de N_{2(g)}. Todos los experimentos se llevan a cabo a temperatura ambiente y las membranas se utilizan una sola vez.

2.3. Cuantificación enantiomérica.

El trans-estilbeno se disuelven en una mezcla de etanol: agua y se almacenan a 10 °C hasta su uso. La concentración de trans-estilbeno en la solución de entrada y permeado se puede medir por HPLC, con detector de UV-vis, columna quiral CHIRALPAK OD (250mm × 4.6mm d.i.), fase móvil de n-hexano/isopropanol.

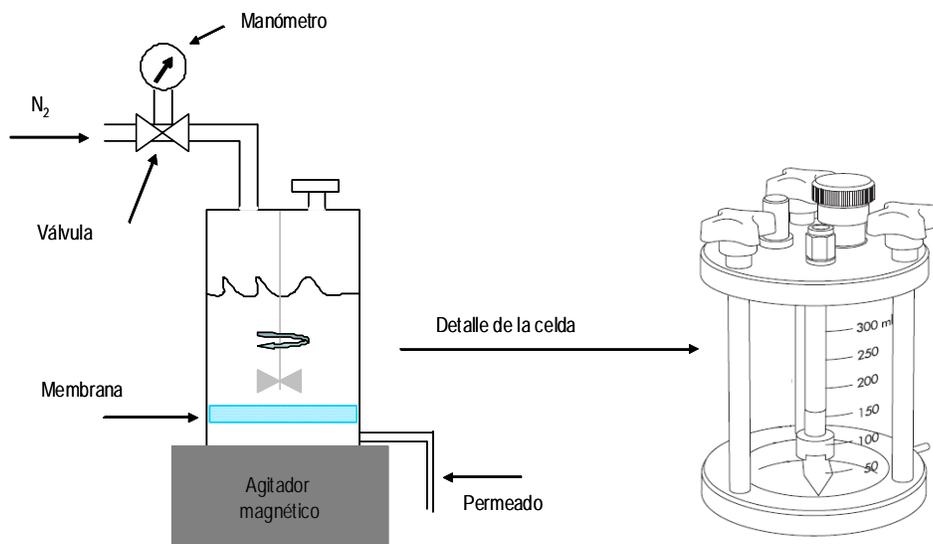
La selectividad de enantioseparation se calculó en términos del porcentaje de exceso enantiomérico (% e.e.) de los mediante la ecuación (1):

$$e.e(\%) = \frac{A_R - A_S}{A_S + A_R} \times 100 \quad (1)$$

donde A_S es el área del pico del *S*-enantiómero y A_R es el área del pico del *R*-enantiómero obtenido de HPLC.

La ecuación (2) se utiliza para calcular el flujo de compuestos racémicos. En esta ecuación, Q es la cantidad de soluto permeado en un momento dado, t el tiempo de permeabilidad, y A es el área de efectiva membrana:

$$Flux(mg / m^2 h) = \frac{Q}{At} \quad (2)$$



Celda Millipore de 76 mm, de borosilicato y acero inoxidable 316L, de 300mL.

Figura 1. Detalles del sistema de filtración.

El factor de separación, α , se define como $\alpha = \frac{J_R}{J_S} \frac{C_{feed(S)}}{C_{feed(R)}}$, donde $C_{feed(R)}$ y $C_{feed(S)}$ fueron las

concentraciones de *R*- o *S*-isómero, respectivamente. J_R y J_S fueron los flujos de *R*- o *S*-isómero través de las membranas, respectivamente. Dado que la solución a separar son mezclas racémicas (es decir, $C_{feed(R)} = C_{feed(S)}$) y el flujo de soluto está directamente

relacionada con el área del pico del enantiómero [es decir, la relación $\frac{J_S}{A_R}$], en la A_R y al A_S

igual que las áreas de los picos de *R*-o *S*-isómero de la resolución, respectivamente. Por lo tanto, se redujo a la relación del área del pico de *R*- a *S*-isómero $\alpha = \frac{A_R}{A_S}$.

Resultados y Discusión

En este caso no se estudió el efecto del incremento en el contenido de sólidos, solo se varió la proporción de solventes, tampoco se analizó el efecto de la temperatura del baño de coagulado, ni el tiempo de evaporación de solventes.

En la Tabla 1, se muestra la composición, flux y PWP (permeabilidad de agua pura) para las membranas elaboradas. Puede observarse que la composición de DMF, afecta a las características de la membrana, incrementando en forma proporcional el flux y el PWP. Por otra parte, en la Figura 2, se observa que las membranas con mayor contenido de DMF, presentan también, mayor % e.e. y cantidad de soluto permeado. Lo anterior se debe a que al incrementar el contenido de DMF, y después del proceso de evaporación, se incrementa

también la viscosidad de la solución de colado, dando como consecuencia una membrana densa y con mayor número de poros abiertos. Desafortunadamente al momento no contamos con los análisis de microscopía electrónica de barrido, mismos que contribuirían a la hipótesis presentada. En este caso no se estudio el efecto del incremento en el contenido de sólidos, solo se vario la proporción de solventes.

Tabla 1. Composición de las membranas, variación del flux y permeabilidad de agua pura (PWP).

Membrana	Composición			Flux (mg/m ² h)	PWP (L/m ² h)
	Sólido (%)	Acetona (%)	DMF (%)		
CAB1	30	30	40	110	53
CAB2	30	40	30	105	50
CAB3	30	20	40	107	55
CTA1	40	40	20	70	60
CTA2	40	20	40	120	75
CTA3	40	30	30	112	69

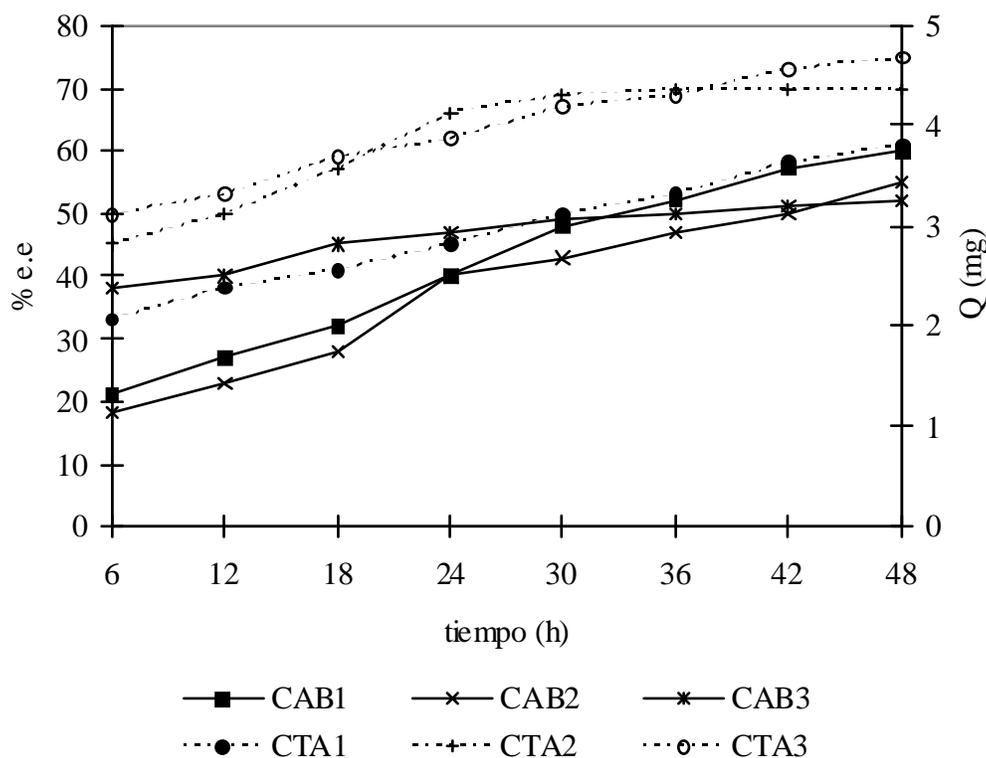


Figura 2. Cantidad de soluto permeado (Q) y porcentaje de exceso enantiomerico (% e.e.) del oxido de trans-estilbena, a través de membranas de CA'd (CAB: butirato de acetato de celulosa; CTA: triacetato de celulosa). Presión de operación 2 kg_f/cm². Temperatura 20°C. Concentración inicial de oxido de trans-estilbena 0.5mg/L

Conclusiones

Se prepararon exitosamente membranas de derivados de acetato de celulosa, mismas que presentan enantioselectividad alta. Se determinó que el DMF, afecta las características generales de la membrana, así como el % e.e. y la cantidad de permeado resultante. La temperatura de coagulado y el tiempo de evaporación no se determinaron, se sigue trabajando en la caracterización microscópica de barrido de las membranas elaboradas.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por la Universidad Autónoma de Baja California, a través del programa 3864, de la 13ª convocatoria Interna

Referencias

1. G. Congjie *Desalination* 1987, 62, 89.
2. A.G. Fane *Desalination* 1987, 62, 117.
3. K.B. Hvid *J. Membrane Sci.* 1990, 62, 131.
4. C. Thoelen; M. Debruyne; E. Theunissen; Y. Kondo; I.F.J. Vankelecom; P. Grober; M. Yoshikawa; P.A. Jacobs *J. Membrane Sci.* 2001, 186, 153.
5. S.M. Xie; W.F. Wang; P. Ai, M. Yang; L.M. Yuan *J. Membrane Sci.* 2008, 321, 293.
6. H.M. Krieg; J.C. Breytenbach; K. Keizer *J. Membrane Sci.* 2000, 164, 177.
7. J. Romero; A.L. Zydney *J. Membrane Sci.* 2002, 209, 107.
8. E. Yashima; J. Noguchi; Y. Okamoto *Macromolecules* 1995, 28, 8368.
9. P. Hadika; L.-P. Szabó; E. Nagy; Zs. Farkas *J. Membrane Sci.* 2005, 251, 223.
10. C.S. Zhao; X.D. Liu; S. Rikimaru; M. Nomizu; N. Nishi *J. Membrane Sci.* 2003, 214, 179.
11. J.H. Kim; H. Kim; J. Jegal; K.H. Lee *J. Membrane Sci.* 2003, 213, 273.
12. Y. Matsuoka; N. Kanda; Y.M. Lee; A. Higuchi *J. Membrane Sci.* 2006, 280, 116.
13. Y. Wang; Y. Hu; J. Xu; G.S. Luo; Y.Y. Dai *J. Membrane Sci.* 2007, 293, 133.
14. A. Conesa; T. Gumi; C. Palet *J. Membrane Sci.* 2007, 287, 29.
15. S. Hazarika *J. Membrane Sci.* 2008, 310, 174.
16. A. Higuchi; A. Hayashi; N. Kanda; K. Sanui; H. Kitamura *J. Mol. Struct.* 2005, 739, 145.
17. P. Suzane; V.P. Klaus *J. Membrane Sci.*, 1992, 109, 165.
18. Y. Okamoto; E. Yashima *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 1020.
19. M.K. Ko; J.J. Pellegrino; R. Nassimbene; P. Marko *J. Membrane Sci.*, 1993, 76, 101.
20. S. Bhattacharjee; A. Sharma; P.K. Bhattacharya *Langmuir*, 1994, 10(120), 4719.

PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE GASES DE POLIAMIDAS AROMÁTICAS CON GRUPOS PENDIENTES HIDROXILOS.

J.L. Santiago-García¹, M. Aguilar-Vega²

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. ¹jsantia@cicy.mx, ²mjav@cicy.mx

Resumen – En el presente trabajo se sintetizaron poliamidas aromáticas con grupos pendientes hidroxilos, a base de 4,4'-hexafluoroisopropilidene diamina (HFA) y ácido 5-terbutil isoftálico (TERT), la incorporación de grupos hidroxilos se llevó a cabo sustituyendo el monómero TERT por el ácido 5-hidroxi isoftálico (HIA). Los nuevos polímeros fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y viscosidad inherente (η_{inh}). Además, se determinaron los coeficientes de permeabilidad del dióxido de carbono (CO₂) y del metano (CH₄), a 2 atm y 35°C, en las membranas resultantes, usando una celda de permeación de gases a volumen constante. El proceso de polimerización se confirmó por FTIR. Las poliamidas aromáticas mostraron excelente estabilidad térmica (Perdida del 10% en peso, arriba de 450°C). El coeficiente de permeabilidad al CO₂ disminuyó a medida que se incrementó la concentración del monómero 5-hidroxi isoftálico.

Introducción

El diseño y síntesis de nuevos materiales poliméricos con aplicaciones en los procesos de separación de gases a través de membranas representa una alternativa para mejorar las propiedades de transporte a un gas deseado. La funcionalización química de la cadena polimérica permite lograr este objetivo.^[1] Dicha funcionalización puede llevarse a cabo a través de dos métodos: la modificación del polímero después de ser sintetizado o la incorporación del monómero previamente funcionalizado.^[2] Este último ha sido empleado en la modificación de las propiedades de transporte de gases de membranas de poliamidas aromáticas.^[3] Por otra parte, la separación de dióxido de carbono (CO₂) es de gran importancia tanto en el área industrial como en el área ambiental, y recientemente, se há reportado que la incorporación de grupos funcionales polares dentro de la cadena polimérica permite mejorar la separación del CO₂ en mezclas de gases.^[4] Con base en lo anterior, en el presente trabajo se describe la síntesis de poliamidas aromáticas con grupos pendientes hidroxilos.

Sección Experimental

Las poliamidas aromáticas se sintetizaron por policondensación directa entre la diamina 4,4'-hexafluoroisopropilidene diamina (HFA) y el ácido 5-terbutil isoftálico (TERT) y/o el ácido 5-hidroxi isoftálico (HIA).^[5] El esquema de reacción se muestra en la Figura 1. Las membranas de las poliamidas aromáticas se obtuvieron por evaporación de disolvente de una solución de 0.5 g de polímero disuelto en 6 mL de dimetilacetamida (DMAc). El solvente se eliminó durante 24 h a 60°C, posteriormente las membranas se secaron a 200°C

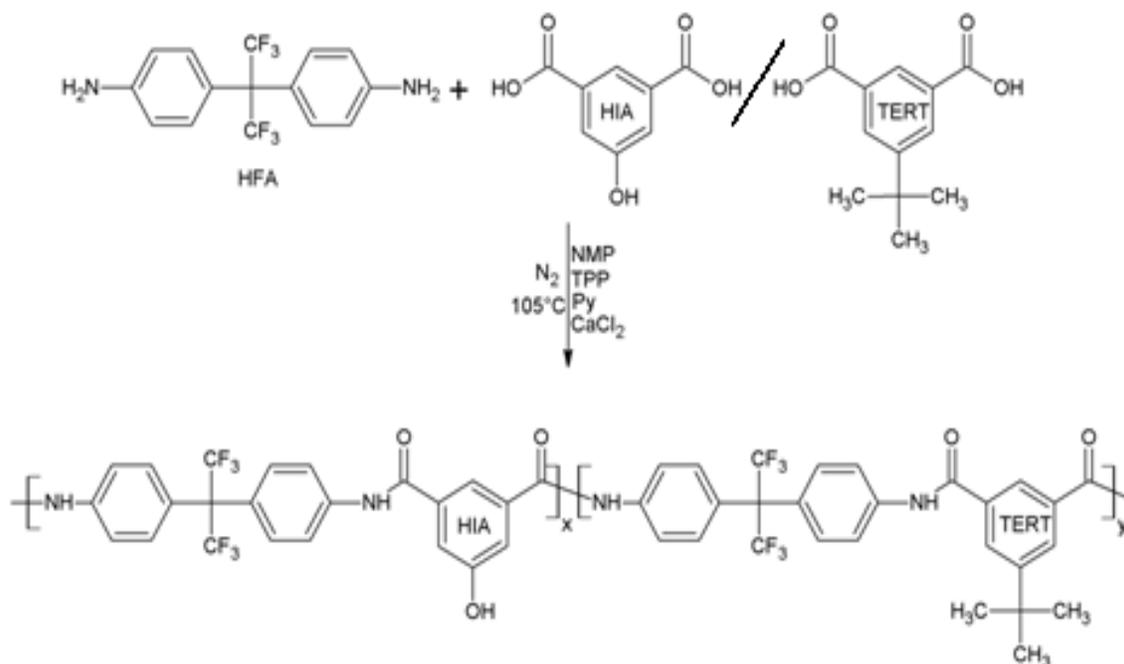


Figura 1. Esquema de reacción para la síntesis de poliamidas aromáticas funcionalizadas.

a presión reducida durante 24 h. Las membranas resultantes fueron caracterizadas por espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) en el modo de absorbancia, realizando 100 barridos a una velocidad de 4 cm⁻¹ en el intervalo de 4000-400 cm⁻¹, usando un espectrofotómetro Nicolet-Protege modelo 460. La estabilidad térmica de las poliamidas aromáticas se evaluó en un analizador termogravimétrico, TGA-7 (Perkin-Elmer). Para este estudio se utilizaron 5.0 mg de muestra. El análisis se llevó a cabo en el intervalo de 50 a 700°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno. La viscosidad inherente (η_{inh}) de las poliamidas aromáticas se determinó utilizando un viscosímetro Ubbelohde No. 50. En todas las muestras se realizaron 10 lecturas a 30±0.1°C, tomándose el promedio de ellas. La concentración (C) del polímero fue de 0.5 g/dL en DMAc. La viscosidad inherente (η_{inh}) de cada polímero se calculó usando la siguiente ecuación:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C} \quad (1)$$

Por otra parte, el coeficiente de permeabilidad (P) a los gases de las membranas de poliamidas aromáticas se determinó experimentalmente utilizando una cámara de permeación de gas a volumen constante ($V=36.5$ ó 35.24 cm³). Los gases evaluados fueron metano (CH₄) y dióxido de carbono (CO₂) y las determinaciones se llevaron a cabo a 35°C y 2 atm de presión. El área efectiva de permeación (A) fue de 1.15 cm². El espesor de las membranas (l) fue de 6 a 13x10⁻³ cm.

Resultados y Discusión

Las policondensación del monómero 4,4'-hexafluoroisopropilideno diamina (HFA) con el ácido 5-tert-butil isoftálico (TERT) ha sido previamente reportada.^[6] Esta poliamida se caracteriza por tener una mayor fracción de volumen libre disponible para el transporte de

gases.^[6] En un intento por modificar las permeabilidades del CO₂ y del CH₄, se sintetizaron poliamidas aromáticas sustituyendo un porcentaje del monómero TERT por el ácido 5-hidroxi isoftálico (HIA) (Tabla 1). Estos polímeros forman fibras muy largas al ser precipitadas en metanol (Fig. 2A), y son capaces de formar membranas densas por el método de evaporación de disolvente (Fig. 2B).

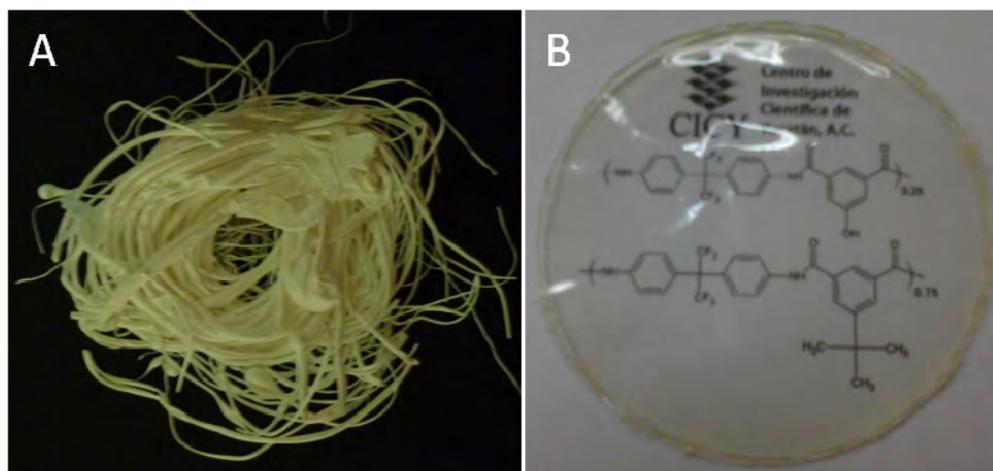


Figura 2. A) Fibras y B) membranas de poliamidas aromáticas funcionalizadas.

En la tabla 1 se muestran algunas de las propiedades de las poliamidas funcionalizadas con grupos hidroxilos. A modo de comparación se muestran los resultados de la poliamida HFATERT. El rendimiento obtenido de la síntesis de las poliamidas funcionalizadas fue mayor al 97% este resultado indica que el grupo -OH no participa en la reacción de policondensación, además todas las poliamidas funcionalizadas fueron completamente solubles en DMAc y DMF, por lo que descartamos posibles entrecruzamientos. Por otra parte, la viscosidad inherente (η_{inh}) fue de 0.42 a 0.63 dL/g, este incremento fue a medida que se incrementó la concentración del monómero HIA. La estabilidad térmica de las poliamidas funcionalizadas disminuyó a medida que se incrementó la concentración del monómero HIA (Tabla 1 y Figura 3A).

Tabla 1. Propiedades térmicas, rendimiento y viscosidad inherente de poliamidas aromáticas funcionalizadas con grupos pendientes hidroxilos.

Poliamida	HIA (% en mmol)	TERT (% en mmol)	T _d 10% (°C)	η_{inh} (dL/g)	Rendimiento (%)
HFHIA	100	0	460	0.63	97.0
HHHT-7525	75	25	462	0.56	98.5
HHHT-5050	50	50	489	0.49	98.3
HHHT-2575	25	75	496	0.49	97.1
HFATERT	0	100	495	0.42	98.6

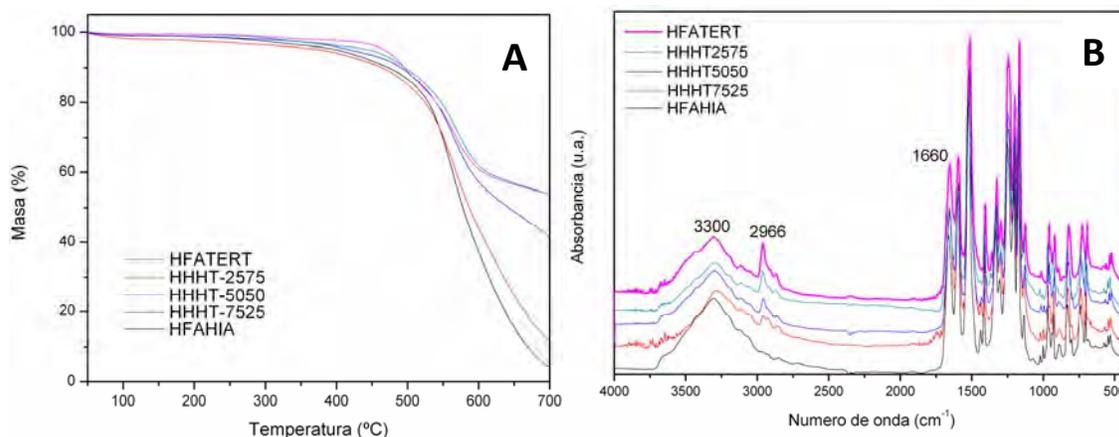


Figura 3. A) Termograma y B) espectros de infrarrojo de poliamidas aromáticas funcionalizadas con grupos pendientes hidroxilos

Tabla 2. Coeficientes de permeabilidad y selectividad ideal de las poliamidas aromáticas funcionalizadas con grupos hidroxilos determinados a 35°C y 2 atm de presión.

Membrana	Permeabilidad (Barrer)		Selectividad
	CO ₂	CH ₄	CO ₂ /CH ₄
HFAHIA	2.82	0.50	5.6
HHHT-7525	4.25	---	----
HHHT-5050	11.85	0.96	12.34
HHHT-2575	23.69	1.11	21.34
HFATERT	26.82	0.86	30.31

Barrer: $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm/cm}^2 \text{ s cm Hg}$

La naturaleza química de las poliamidas aromáticas funcionalizadas con grupos pendientes hidroxilo se confirmó por espectroscopía de infrarrojo (FTIR). En la Figura 3B se muestran los espectros de las poliamidas. Estos resultados muestran bandas características correspondientes a poliamidas,^[6] tales como la banda de absorción a 3300 cm⁻¹ correspondiente al grupo amida (-CO-NH-) y la banda de absorción a 1660 cm⁻¹ atribuida al grupo carbonilo en amidas (C=O). Por otra parte, la incorporación del monómero HIA se monitoreó por la disminución en la banda de absorción a 2966 cm⁻¹, la cual es representativa de los grupos terbutilo (-C-(CH₃)₃) presentes en la poliamidas HFATERT.

En la tabla 2 se muestra el efecto que tiene la incorporación del monómero HIA sobre los coeficientes de permeabilidad de sus respectivas membranas. Las determinaciones se llevaron a cabo a 35°C y 2 atm de presión. La presencia de grupos hidroxilos en la membrana HFAHIA disminuyó la permeabilidad del CO₂ con respecto a su contraparte que no tiene el grupo OH pendiente, la poliamida HFAISO, en la cual se ha reportado un coeficiente de permeabilidad para el CO₂ de 7.60 Barrer.^[7] Sin embargo, la membrana HHHT-5050 presentó casi el mismo valor de permeabilidad (11.85 Barrer) que el reportado para la membrana IHT-55 (11.97 Barrer), la cual tiene la misma concentración de monómero TERT.^[7] En términos generales la incorporación de un grupo pendiente hidroxilo disminuye los coeficientes de permeabilidad del CO₂, y además, también disminuyó el coeficiente de selectividad para el par de gases CO₂/CH₄, contrario a lo reportado en membranas de poliamidas aromáticas a base de ácido isoftálico (ISO).^[7] La ventaja que se obtiene de sintetizar estas poliamidas funcionalizadas es que pueden servir

como base para una posible modificación de la cadena polimérica a través del grupo OH disponible en la aramida, lo cual nos permite diseñar estructuras con el objetivo de mejorar las propiedades de transporte al CO₂ y su separación de mezclas de gases de importancia industrial.

Conclusiones

En el presente trabajo se sintetizaron poliamidas aromáticas con grupos pendientes hidroxilos. Las membranas obtenidas de estas poliamidas presentaron menor o igual coeficientes de permeabilidad al CO₂ que sus contrapartes a base de ácido isoftálico. Estas membranas pueden servir de base para una posible modificación de la cadena polimérica a través del grupo pendiente hidroxilo.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado con financiamiento por el proyecto CONACYT 83295 y FOMIX-Yucatán 108920. Los autores agradecen la asistencia técnica de la I.A. Gianni Patricia Sánchez Pool en las determinaciones de viscosidad inherente.

Referencias

1. U. Senthilkumar; B.S.R. Reddy *J. Membr. Sci.* 2007, 292, 72.
2. P. Esteves; H. El-Kaoutit; F. C. García; F. Serna; J.L. de la Peña; J.M. García *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* 2010, 48, 3823.
3. J.M. García; F. C. García; F. Serna; J.L. de la Peña *Progress in Polym. Sci.* 2010, 35, 623.
4. S. Matteucci; Y. Yampolsky; B.D. Freeman; I. Pinnau in *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, Y. Yampolsky; I. Pinnau; B.D. Freeman; Eds.; John Wiley and Sons, Ltd. England, 2006; 1-40.
5. N. Yamazaki; M. Matsumoto; F. Higashi *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 13 (1975) 1373-1380.
6. C. Carrera-Figueiras; M. Aguilar-Vega *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2005, 43, 2625.
7. C. Carrera-Figueiras, Tesis de Doctorado, CICY, 2005.

TÓPICOS GENERALES

ESTIMATION RHEOLOGICAL PARAMETERS FROM A COMPRESSION TEST

E. E. Herrera^{1*}, F. Calderas¹, G. Sanchez-Olivares², L. Medina-Torres¹, O. Manero²

¹FACULTAD DE QUÍMICA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, Distrito Federal, Mexico, emilio_ed@hotmail.com*, luismt@servidor.unam.mx, almotasim@hotmail.com

²INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM, Distrito Federal, Mexico, lupisanchez@hotmail.com, manero@servidor.unam.mx

Abstract

A new method to estimate rheological parameters (viscosity function) based on sample compression between parallel plates is presented theoretical and experimentally. Data for a micelle 21 polymer solution (HASE) is presented and compared to traditional data as obtained from a steady state continuous flow cone and plate experiment. Optimization of test parameters (compression velocity, distance between plates, sample compression percentage) is presented. Technique can be useful for emulsions or suspensions that contain large particles/droplets and other systems such as gels.

Introduction

In recent years, considerable attention has been devoted to the problem of a non-Newtonian liquid being squeezed between two circular surfaces. This so-called squeeze film problem has a particular relevance in lubrication and it is interest to assess the usefulness of lubricants with non-Newtonian oils with the same viscosity al small rates of shear. The squeeze film also presents the possibility of measuring the effect of elastic properties on the load bearing of non-Newtonian liquids. The evidence presented so has often been contradictory. So far, theoretical analyses seem to be at variance with experimental evidence there is a need for more detailed theoretical studies involving more general equation of state (Phan Thien 1984, Phan-Thien and Tanner 1984).

Complex fluids have also been used in enhanced oil recovery operations, especially those related with fracturing of subterranean functions. The extraction of additional amounts of oil can be achieved by hydraulically inducing fractures in the rock formations. Water-based fracturing fluids have been dominated by the use of high molecular weight water-soluble polymers. Recently, polymer-free fracturing fluids, based on viscoelastic surfactants have been Developer for fracturing underground formations. Fluids made of viscoelastic surfactants can provide improved fracture conductivity in comparison to polymer-based fluids. Viscoelastic surfactants are characterized by entangled network of large worm-like Michelle structures. These structures break and reform during flow, exhibiting variable and rich rheological behaviour of viscoelastic surfactants by constitutive equations has been a challenge issue. These systems exhibit Maxwell-type behaviour in small-amplitude oscillatory shear flow and saturation of the shear stress in steady simple shear, which leads to shear banding flow. Hydraulic fractures are characterized by having one dimension, the

width, very small compared to the lateral dimensions, height and length. This is the geometrical characteristic of the lubrications approximation, which assumes that the flow is well approximated by a locally uniform flow between parallel plates separated by the local fracture width. Lubrication theories have been applied to squeeze films using Oldroyd-B type constitutive equations (Manero et al. 2002, Soltero et al. 1999).

In view of the important technological applications, it is surprising that the rheological modelling of viscoelastic surfactants (or wormlike micellar systems) in lubrication squeeze films has not been given much attention in the current literature. This is the subject of the present theoretical investigation. Worm like micellar systems subjected to non-linear shear flows within the non-linear regime of deformations have been analysed with an Oldroyd-B equation coupled to a time-dependent equation for the structure. The evolution equation for structural changes was conceived to account for the kinetic process of breakage and reformation of the micelles under flow [1]. This constitutive equation has been shown to predict shear and oscillatory data of wormlike solutions very well (Manero et al 2002., Soltero et al 1999).

Problem formulation

We considered cylindrical polar coordinates (R, Θ, Z) , the axis being along the normal axis to the plates, such that the lower and upper plates are given by $Z = 0$ and $Z = h(t)$, respectively. Both plates are assumed to be a radius a . The components of the velocity vector in the (R, Θ, Z) direction are denoted by V_R, V_Θ and V_Z , respectively. Since $h(t)$ is very much smaller than a , i.e. $h(t) \ll a$, it is customary to apply the lubrication approximation to squeeze film flow, which essentially involves the neglect of the inertial terms in the stress equations of motion and the application of an ordering process to the remainder of the terms in the governing equations. The boundary conditions are:

$$\begin{aligned} V_{(R)} = 0, \quad V_{(Z)} = 0, \quad \text{on} \quad Z = 0 \\ V_{(R)} = 0 \quad V_Z = dh / dt \quad \text{on} \quad Z = h(t) \end{aligned} \tag{1}$$

Theoretical equations

$$\rho \frac{DV}{Dt} = \nabla \cdot \underline{\underline{T}} + \rho \underline{\underline{g}} \tag{2}$$

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla \cdot \underline{\underline{V}} = 0 \tag{3}$$

Constitutive equation (The BMP model)

$$\underline{\underline{T}} = -p \underline{\underline{I}} + \underline{\underline{\sigma}} \tag{4}$$

$$\underline{\underline{\sigma}} + \frac{\eta(\Pi_D)}{G_0} \underline{\underline{\dot{\sigma}}} = 2\eta(\Pi_D) \underline{\underline{D}} \tag{5}$$

$$\frac{d}{dt} Lm\eta(\Pi_D)^\lambda = 1 - \frac{\eta(\Pi_D)}{\eta_0} + k\lambda \left(1 - \frac{\eta(\Pi_D)}{\eta_\infty} \right) \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{D}} \quad (6)$$

Equations (2-3) are the Cauchy equation and continuity equation; equation (4) is the total stress tensor which contains an elastic and viscous contribution. In order to characterize our system (micellar aqueous solution) is proposed the BMP model (equation 5-6). These equations are a set of non-linear partial differential equation that couples the codeformational Maxwell equation with kinetic equation. This Kinetic equation was conceived to taking account the evolution of the transient structure due to two principal mechanisms. The first mechanism is relationship with the structural processes and the second one to the work done to break-down the structure. In equation (5) $\underline{\underline{\sigma}}$ is a viscoelastic stress, $\overset{\nabla}{\underline{\underline{\sigma}}}$ is the upper-convected derivative of the stress tensor, η is the viscosity function, $\underline{\underline{D}}$ is the rate of deformation tensor, Π_D is the second invariant of $\underline{\underline{D}}$ and G_0 is the elastic modulus. In equation (6) 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, all five parameters of the model $(\eta_0, \eta_\infty, G_0, \lambda, k)$ are related to the fluid properties and can be estimated from independent rheological experiments in steady and unsteady flows. (Manero et al 2002., Soltero 1999)

Dimensionless variables

In order to simplify the momentum and rheological equations, the next dimensionless variables are proposed:

$$z = Z / h(t); \quad r = R / a; \quad v = V_{(R)} h(t) / a (dh/dt) \quad w = V_{(z)} / (dh/dt); \quad \tau_{(ik)} = \frac{\sigma_{(ik)}}{G_0}; \quad P = \frac{h^3 P}{a^2 \eta_0 (dh/dt)} \quad (7)$$

Dimensionless numbers

Using (7), the non-dimensionless components of the momentum, continuity and constitutive equations and the normal force are obtained. In addition, the following non-dimensional groups are defined:

$$\alpha = \frac{h}{a}; \quad We = \lambda_0 \frac{\langle V \rangle}{h}; \quad A = \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right); \quad B = \left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty} \right); \quad C = (AB)^{1/2} = \frac{\lambda}{\lambda_G} = \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda_0 \lambda_\infty}} \quad (8)$$

Where the characteristic velocity is given by the next relationship

$$\langle V \rangle = \frac{a}{2h} \frac{dh}{dt} \quad (9)$$

The first group is a ratio of two characteristic longitudes, the axial and radial longitude. It is important to note that α is less than the unit, for this reason, α is the perturbation parameter (Waters and Gooden 1983, 1984) in this work. The second group is the Weissenberg number (We), which represents the product between one characteristic time (Maxwell relaxation time which is associated to the viscoelastic properties of the fluid ($\lambda_0 = \eta_0 G_0^{-1}$)) and the characteristic shear-strain $\langle V \rangle h^{-1}$. When $We \ll 1$, the viscous process are dominant over the elastic component. On the other hand, when $We \gg 1$, the opposite behaviour is clearly seen. The third group is a ratio between two characteristic times, one of them associated to the structural process and the other one, to the viscoelastic properties.

When the Maxwell time is larger ($\lambda_0 = \eta_0 G_0^{-1}$) than the structure time and the fluid structure recovers faster than it destroyed by flow. Bautista et al. (1999) showed that when the structural time λ is larger than the Maxwell time, the form of the thixotropics loops and shape are predicted, since the structure of the fluid does not recover during the deformation period, i.e. destruction of the structure is faster than recovery. The fourth group (B) 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 ($B < 1$) behavior. Finally the last group is a product of the dimensionless numbers A and B . This group can be interpreted

as the square ratio of two geometrical mean relaxation times, (defined as $\lambda_0 = \eta_0 G_0^{-1}$, $\lambda_\infty = \eta_\infty G_0^{-1}$), so the dimensionless number can be rewritten as

$$C = \sqrt{AB} = \frac{\lambda_0}{\lambda_G} = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\lambda \lambda_\infty}}$$

The time λ_G is related to the structural and high shear-rate characteristic times. As particular cases, when $\lambda_G \rightarrow \lambda_\infty$, C reduces to the dimensional B/A , i.e. $C = B/A$, which is a measure of the shear-thinning ($B > 1$) or shear-thickening ($B < 1$) properties of the system. Similarly, when $\lambda_G \rightarrow \lambda$, $C = A$ is obtained. It is important to note that if $C > 1$, the viscoelastic relaxation times dominate over the structural and characteristic time at high shear rates. In contrast, if $C < 1$, the effects of the structural and high shear-rate times are the dominant mechanisms.

Results and Discussion

In order to resolve the set of dimensionless equations, a perturbation solution in terms of the small parameter α is proposed for the pressure gradient and shear stress in order to calculate the force in the upper disc. The principal result, is that the force can be separated in viscous and elastic contributions:

$$F = F_0 + \alpha We F_1 + O(\alpha^2) \tag{10}$$

In equation (9) F_0 and F_1 are the contribution to the force due to viscous and elastic mechanism in the system. These force depends on the structural, viscos and structural mechanism and the velocity of the upper plate. (Figure 1)

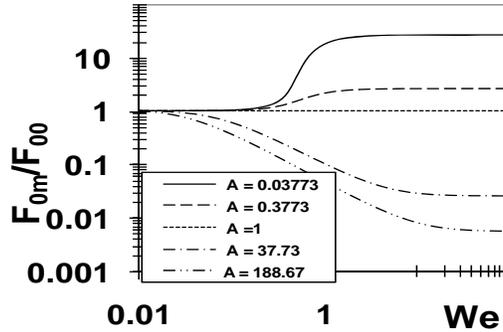


Figure 1. Force to zeroth order versus Weissenberg number for different value of the dimensionless group A.

In Figure 1 the non-dimensional force is plotted versus Weissenberg number for different values of the dimensionless number A. It is clear that the squeeze flow, to zeroth order reproduce the viscosity curve for different values of the parameter A, which is a measure of the thixotropic character of the system.

Analysis at zeroth order an expression for the force that predict viscosity curves analog to simple shear flow viscosity, and at first order, an elastic contribution is found, this relationship is clearly in the figure 2.

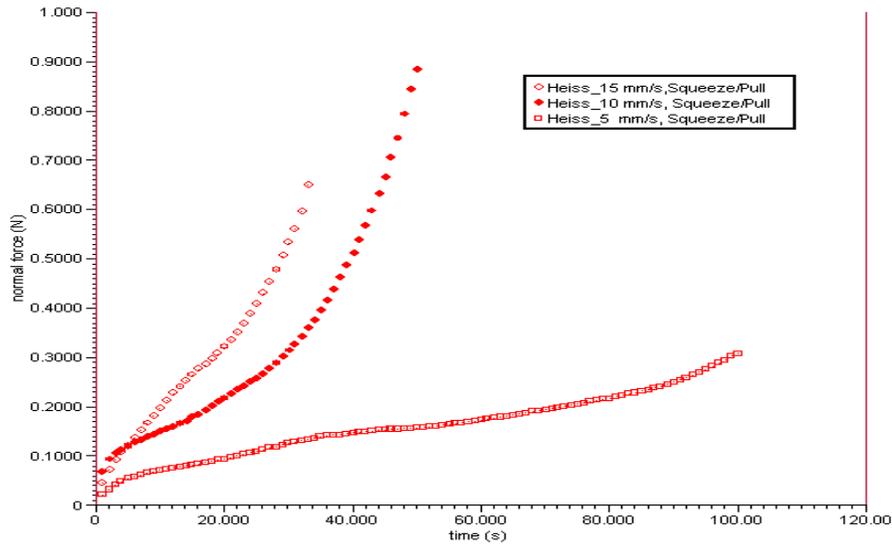


Figure 2. Normal force as a funtion of time of analysis.

Conclusions

To sum up, we have developed a perturbation solution to a constant force squeeze film of non-Newtonian fluids. The liquid is characterized with a model that couples the Upper-Convective Maxwell equation and kinetic equation that accounts for the structural changes induced by the flow. The model employs five parameters can be obtained from independent rheological experiments, and then they can be used to predict other rheological data. The study points to the following conclusions.

1. Clearly F_{00} / F_N is a measure of the viscous effects and is the largest contribution to load bearing. Its magnitude almost exactly parallels the variation in viscosity with rate of shear.

$$\bar{F}_{0,m} = -\frac{2}{3} \int_0^1 \tau_{(rz)0}(X_1) r^2 dr$$

2.- Similar conclusions have arrived others authors for the flow of non-Newtonian liquids in a conventional squeeze film whom the lubrication approximation is used and dh/dt is

replace by a $\frac{dh}{dt} = \frac{\langle V \rangle a}{2h}$, being the constant approach velocity of the disc in the conventional squeeze film.

3. All physical mechanism, are given by the set of dimensionless groups.

4. These analytical results provide the basis of a novel technique to measure viscosity of a liquid under squeeze flow.

References

- [1] Manero. O., Bautista. F., Soltero. J.F.A., Puig. J.E., “Dynamics of Worm-like micelles: the Cox-Merz rule”, *J Non-Newtonian Fluid Mech* **106**, 1-15 (2002)
- [2] Phan-Thien N., “Squeezing a viscoelastic fluid from a wedge: an exact solution”, *J Non-Newtonian Fluid Mech* **16**, 329-345 (1984)
- [3] Phan-Thien. N., and Tanner. R.I., “Lubrications Squeeze film theory for the Oldroyd-B fluid”. *J Non-Newtonian Fluid Mech*, **14**, 327-335, 1984
- [4] Soltero. J.F.A., Puig. J.E., Manero. O., “Rheology of Cetyltrimethylammonium p-Toluenesulfonate-Water System. 3. Nonlinear Viscoelasticity”. *Langmuir* **15**, 1604-1612 (1999)
- [5] Waters. N.D., and Gooden. D.K., “The flow of a power-law in a continuous-flow squeeze film”, *Appl Sci Res* **40**, 169-179 (1983)
- [6] Waters. N.D., and Gooden D.K., “The flow of an Oldroyd B liquid in a continuous-flow squeeze film”.
J Non-Newtonian Fluid Mech **14**, 361-376 (1984)

"307" CARACTERIZACIÓN DE UN SISTEMA EPOXI/DIAMINA POR DSC Y ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN.

Fabio Augusto Mesa Rueda, famesar@unal.edu.co, Universidad Nacional de Colombia, Colombia; Alneira Cuellar Burgos, acuellarb@unal.edu.co, Universidad Nacional de Colombia; Jairo Ernesto Perilla Perilla, jeperillap@unal.edu.co, Universidad Nacional de Colombia.

En la caracterización del sistema Epoxi/Diamina (EA) se ha empleado calorimetría diferencial de barrido (DSC) y espectroscopia micro-Raman, que permite el estudio de la modificación de grupos funcionales implicados en la reacción de entrecruzamiento. La dinámica de los modos normales de vibración antes y después de la reacción define los picos de control en el sistema EA. Estos sistemas han sido ampliamente usados como recubrimientos, adhesivos, matrices compuestas, entre otros.

"248" CHARACTERIZATION OF POLY(ϵ -CAPROLACTONE) BY GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY WITH MULTI-ANGLE LASER LIGHT SCATTERING, VISCOMETRIC AND REFRACTOMETER DETECTORS.

Antonio Martínez-Richa, richa@quijote.ugto.mx, Departamento de Química. Universidad de Guanajuato. Noria alta s/n. Guanajuato, Gto. 36050, Mexico; Karla A. Barrera-Rivera, fonita@quijote.ugto.mx, Departamento de Química. Universidad de Guanajuato. Noria alta s/n. Guanajuato, Gto. 36050. México; Ricardo Vera-Graziano, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Apdo. Postal 70-360, Coyoacán, 04510, México, D. F.; Erik López Sánchez, Departamento de Física, Universidad de Guanajuato.

Several samples of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) with different polymer architectures were prepared in the laboratory as described elsewhere and characterized using a gel permeation chromatographer (GPC) equipped with (i) a right-angle laser-light scattering (RALLS) photometer, (ii) a four-capillary bridge design differential viscometer (DV) and (iii) interferometer refractometer detector (IRS, Optilab rEX) as a concentration detector in tetrahydrofuran (THF) at 33 °C. GPC with online RALLS, DV and IRS detectors offer a proper way to obtain information on thermodynamic characteristics and chain flexibility. The weight-average molecular weight of the PCL samples ranged from 2750 to 13100 uma. The weight-average radius of hydrodynamic volume ($\langle R_h \rangle_w^{1/2}$) vs. weight-average molecular weight curve (M_w) fitted a power-law equation. A coefficient close to 0.45 was derived. Mark-Houwink-Sakurada parameters ($K= 2.6 \times 10^{-3} \text{ dL/g}$ and $a= 0.65$) were derived from the plots of $[\eta]_w$ against M_w . These results indicate that under these conditions, THF is a theta solvent for poly(ϵ -caprolactone). These and other obtained molecular parameters will be further discussed.

TÉCNICA Y ANÁLISIS DE XPS EN GUR 1020 UHMW-PE

A. Herrera-Gómez¹, P.G. Mani-González¹, F. Yubero², M. Vázquez-Lepe¹

¹ Centro de Investigación del Instituto Politécnico Nacional – Querétaro, Querétaro, México.
– aherrera@gro.cinvestav.mx; gmani@gro.cinvestav.mx; miltonv@gro.cinvestav.mx;

²ICMSE (CSIC-USE) Américo Vespucio, 49-41092 Sevilla, España. – yubero@icmse.csic.es

XPS (Espectroscopía Fotoeléctrica por Rayos-X) es una técnica que se utiliza para caracterizar químicamente la superficie de los materiales. GUR[®] 1020 (Ticona, Celanese) es un material que se utiliza en implantes ortopédicos como articulaciones de apoyo para las caderas y rodillas, es utilizado principalmente en personas de edad avanzada. Estos implantes son tratados previamente con radiación para esterilizarlos, pero durante el proceso se forman radicales libres en el Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMW-PE) que pueden acelerar la oxidación y por lo tanto degrada al material reduciendo su principal propiedad mecánica que es la resistencia al desgaste. Por otro lado, la vitamina E posee la propiedad de ser antioxidante y es una sustancia natural del cuerpo humano que puede ser usado como estabilizador en los implantes ortopédicos hechos de UHMW-PE. GUR[®] 1020 posee vitamina E desde su fabricación, por lo que pretende reducir la oxidación del material y hacerlo más resistente al desgaste. Con la técnica de XPS se ha analizado el material con y sin vitamina E, por lo que partiendo del análisis químico de la superficie se identifican las especies de Carbono para saber si es posible identificar algo de señal característica de la vitamina E presente en GUR[®] 1020-E.

Introducción

En la ciencia de los materiales existe una técnica que impulsa el progreso en medición y cuantificación en los ámbitos de la película ultra fina que es ampliamente utilizada para el desarrollo de la nanotecnología. Esta es la Espectroscopía Fotoeléctrica por Rayos-X ó XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) también conocida como ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Esta técnica se utiliza para estimar la estequiometría, estado químico y la estructura electrónica de los elementos existentes en un material. Los espectros XPS son obtenidos cuando una muestra es irradiada por rayos-X al tiempo que se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material analizado.

En este estudio en particular el material utilizado es para aplicaciones biomédicas. Una vez que incrementa la resistencia al desgaste del UHMWPE, éste es ampliamente utilizado debido a la importancia en el reemplazo total de la articulación de cadera. El UHMWPE se ha desarrollado como el material dominante para el reemplazo de prótesis articulares, debido a su compatibilidad, características de desgaste y resistencia al impacto de amortiguamiento.¹ Sin embargo, los residuos resultantes del desgaste generado durante el movimiento articular es conocida por ser la principal razón de falla prematura de prótesis articulares.² Con la técnica XPS se desea conocer la funcionalización química de superficies, en particular interesa hacer análisis de la superficie del material GUR[®] 1020 y 1020-E para identificar señales características de la vitamina E (α -tocoferol), la cual podría estar enlazada al material de fabricación para reducir la oxidación y de esta manera reducir el desgaste.

Análisis de Muestras

Para las mediciones se utilizaron dos muestras (B1 es virgen como material de referencia y B2 contiene vitamina E en concentración de 3000 ppm) UHMWPE de grado médico (materia prima de GUR[®] 1020) con densidad³ de 0.93 g/cm³. En una muestra se ha incorporado vitamina E (GUR[®] 1020-E) que actúa como antioxidante. Ambas muestras son proporcionadas por el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMSE). Para el análisis de XPS se realizaron con equipo Alpha10 de ThermoElectron usando radiación monocromática de Aluminio- α a 1486.7 eV. Los espectros obtenidos son referenciados al C 1s a una energía de enlace (BE) igual a 284.8 eV. Los datos experimentales son procesados en software AAnalyzer[®] para realizar ajustes a través de la deconvolución, donde se obtienen las posiciones de BE de los diferentes picos que conforman el espectro.

Resultados y Conclusiones

Las muestras son analizadas optimizando el máximo de cuentas con pico de O 1s, en la Figura 1 se presenta un barrido general de B1 y B2. Aquí se muestran los picos característicos de C 1s, O 1s y Si 2p, además se observan que ambas muestras presentan los mismos picos excepto por Na1s, Cl2p y Ca2p, los cuales pueden ser residuos del método de síntesis, lo cual no tomaremos en cuenta para este análisis ya que el objetivo es analizar los picos de C1s y O1s debido a que éstos son los que conforman la estructura principal tanto de la vitamina E como UHMWPE, estas estructuras se muestra en la Figura 2.

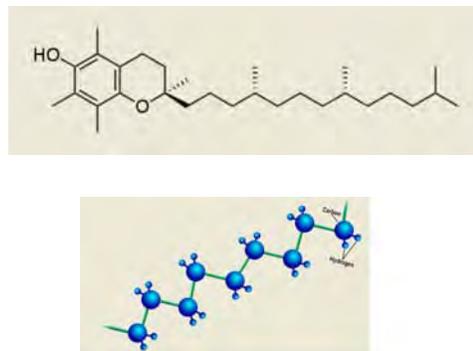
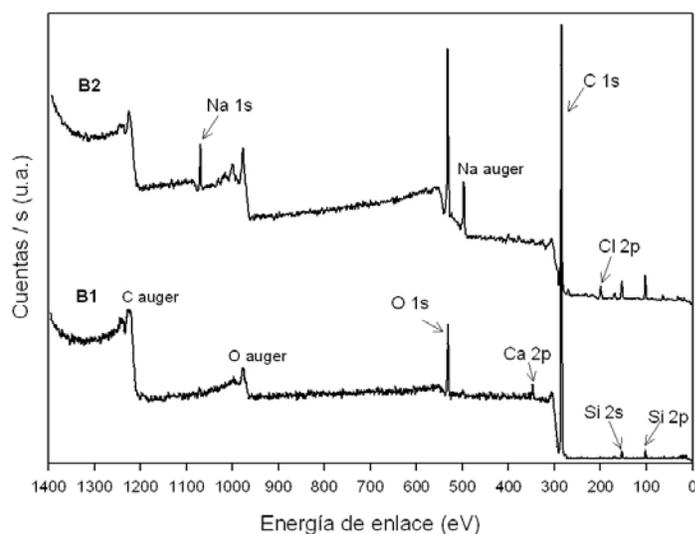


Figura 2. Estructura de la vitamina E (α -tocoferol) y del PE.

Figura 1. Barrido general a 50 eV de energía de paso para identificar picos principales.

Una vez identificado los niveles profundos que se desean medir o analizar (C1s, O1s principalmente) se realizan barridos a alta resolución, en este caso se hicieron con 10 eV en el escalón de energía. Los datos experimentales son utilizados para la deconvolución con AAnalyzer[®], los ajustes y picos identificados arrojaron los siguientes desplazamientos de energía de enlace:

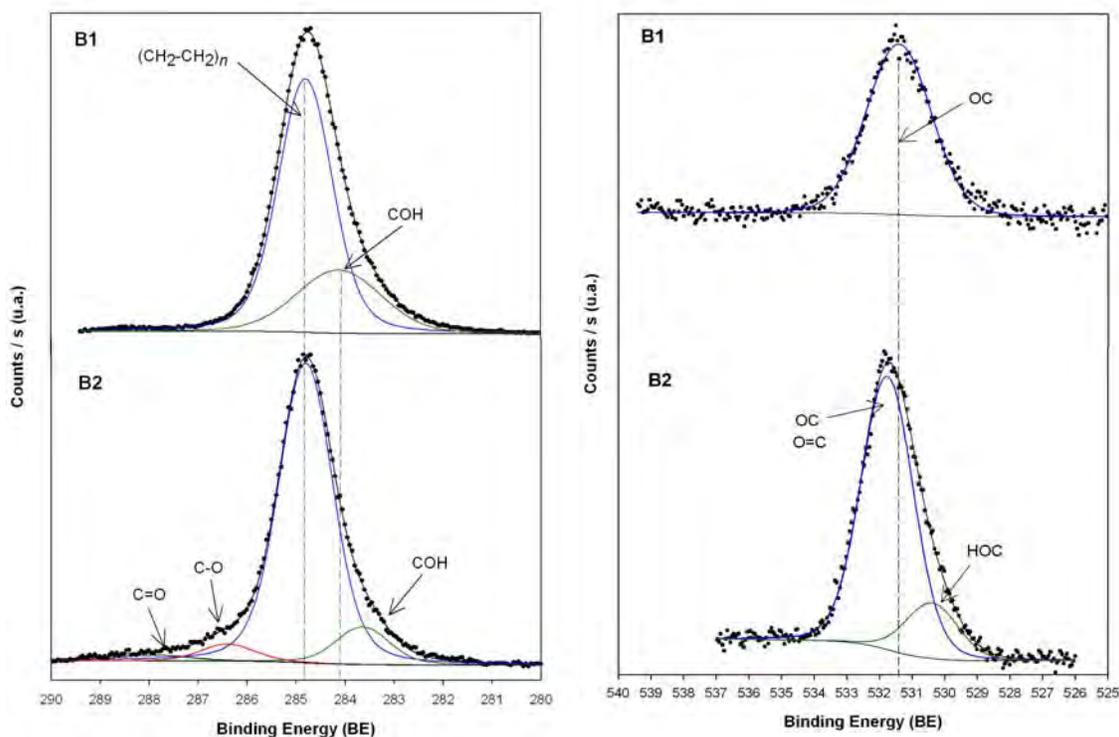


Figura 3. Espectros y ajustes de niveles profundos del C1s y O1s respectivamente.

En la Figura 3 se muestran los ajustes al realizar la deconvolución con AAnalyzer[®] para los picos principales de las estructuras. En la figura de C1s (izquierda) se aprecia que B1 sólo la conforman dos tipos de enlace de carbono, los cuales son de la estructura del UHMWPE que son enlaces simples de CH₂-CH₂ y las terminaciones de las cadenas poliméricas C-H de alguna manera con oxígeno sobre la superficie (condición normal en los materiales expuestos al ambiente). Adicionalmente, en B2 se aprecian picos adicionales debidos a enlaces C-O y C=O los cuales se deben presumiblemente por los carbonos de la estructura de la vitamina E. En la figura de O1s (derecha) se puede observar que B1 solo contiene un tipo de enlace de oxígeno (adsorbido sobre UHMWPE) y en B2 se observa un desplazamiento de éste pico de sólo 0.35 eV lo cual hace suponer que es debido a los estiramientos del enlace O=C y además aparece el pico de la derecha con 530.4 eV también de las terminaciones HOC de la vitamina adicionada al polímero.

Agradecimientos

Agradecemos la colaboración con Francisco Yubero del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla por proporcionar los materiales UHMWPE GUR[®] 1020 para este estudio.

Referencias

1. A. Tóth; I. Bertóti; M. Mohai; T. Ujvári. *Materials Science Forum*, Trans Tech Publications, Switzerland 2007, 537-538, 255.
2. A.R. Marcondes; M. Ueda; K.G. Kostov; A.F. Beloto; N.F. Leite; G.F. Gomes; C.M. Lepienski. *Brazilian Journal of Physics* 2004, 34, 1667.
3. Ver <http://www.ticona.cn>

DISPERSION DE LOS EXCIMEROS DE FENILENVINILIDENBISQUINOLINAS EN POLIETILENO COMO INDICADOR DE ESFUERZOS TERMICOS.

Arturo Vázquez-Velázquez^{1,2}, Sofía Vázquez-Rodríguez^{1,2}, Rosa A. Vázquez-García³, Virgilio A. González-González^{1,2}, Alejandra Guzmán-Soto^{1,2}, Oscar Coreño-Alonso³.

¹Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología, Km. 10 de la nueva carretera al Aeropuerto Internacional de Monterrey, PIIT, N. L., México; ²Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Pedro de Alba s/n, Cd. Universitaria, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, N. L. 66450, México- arvazvel@gmail.com, sofia.vazquezrd@uanl.edu.mx, virgilio.gonzalezgznz@uanl.edu.mx, aleguzs_240491@hotmail.com; ³Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Pachuca Hidalgo, 42184, México- rosavg@uaeh.edu.mx, ocoreno@yahoo.com

Los polímeros y oligómeros conjugados han sido estudiados en una gran diversidad de áreas, entre ellas la del sensado. Una de las nuevas líneas de estudio de estos materiales es como indicadores de deformación, temperatura o humedad en materiales termoplásticos. Un compuesto fluorescente mezclado con una matriz del polímero podría formar excímeros, los cuales presentan una emisión de fluorescencia característica. Al provocar algún cambio en la matriz de polímero, el excímero se rompe y la emisión del material es semejante a la de la molécula en solución. La ruptura de los excímeros se puede deber a deformación mecánica o por calor. En este trabajo, se prepararon películas de la mezcla de fenilenvinilidenbisquinolinas con polietileno y fueron sometidas a ciclos de calentamiento y enfriamiento. Se observó que unas muestras presentaron aumento en la emisión de fluorescencia al ir incrementando la temperatura de 100 a 130°C; otras películas presentaron un desplazamiento hipsocrómico. El cambio en la emisión de fluorescencia de películas de termoplásticos puede utilizarse como sensor de deformación en estos materiales.

Introducción

El sensado es una de las principales e importantes aplicaciones de la fluorescencia debido a su sensibilidad, selectividad, tiempo de respuesta, observación local o remota. El diseño de un sensor fluorescente actualmente requiere la unión de muchas disciplinas como: física, fotoquímica, química analítica, fisicoquímica, ingeniería de materiales, por mencionar algunas. Numerosas moléculas han sido empleadas como sensores fluorescentes: naftaleno, antraceno, pireno, etc.^{1,4}

En años recientes, se ha investigado ampliamente la incorporación de moléculas aromáticas luminiscentes en polímeros, como cromóforos o pigmentos dispersos, con la finalidad de conocer información de la conformación del polímero, compatibilidad de la mezcla con el polímero, deformación y alineamiento de la cadena del polímero. Pruebas recientes han mostrado que los excímeros pueden actuar como sensores internos de esfuerzo para películas poliméricas, ya que se observó que su emisión característica cambia después de la deformación de la matriz polimérica, ocasionada por la ruptura de los excímeros y la consecuente prevalencia de la emisión de las moléculas aisladas de estados excitados.^{2,3, 5-8}

En este trabajo se dispersaron moléculas fluorescentes dentro de una matriz polimérica de polietileno de alta densidad para obtener una película, la cual fue sometida a ciclos de calentamiento y enfriamiento para determinar la formación de excímeros y su ruptura. El cambio en la emisión de la fluorescencia en las películas podría ser utilizada para determinar cambios estructurales de flujo de las moléculas del polímero.

Sección Experimental

Los compuestos 2,2-(1,3-phenylenedivinylene)bis-5,7-dicloro-2-metil-8-acetoxiquinolina (M2) y 2,2-(1,4-phenylenedivinylene)bis-5,7-dicloro-2-metil-8-acetoxiquinolina (M4) fueron sintetizados como se describe a continuación: La síntesis del material M2 se realizó mediante la mezcla de 5,7-dicloro-2-metil-8-quinolinol, isoftalaldehído y anhídrido acético como catalizador y disolvente. La reacción estuvo a reflujo bajo una atmósfera de argón y se dejó en agitación por 48 h. Después, el compuesto formado fue purificado mediante lavados con agua destilada fría y de diclorometano. Finalmente se filtra y seca el producto obtenido. El compuesto M4 se obtuvo a partir de la reacción entre tereftaldehído, 5,7-dicloro-2-metil-8-quinolinol y anhídrido acético. Las condiciones de reacción fueron semejantes a las utilizadas para la síntesis de M2. Todos los reactivos y disolventes fueron utilizados como se recibieron sin algún tratamiento de purificación.

Los compuestos M2 y M4 fueron incorporados a polietileno de alta densidad (PEMEX) en solución de xileno a reflujo. Posteriormente, se elaboró una película por evaporación del xileno a 130°C en una estufa durante 45 min. La concentración de los compuestos M2 y M4 fue de 0.33% en peso con respecto al polímero.

El tratamiento térmico consistió en calentar la película HDPE-M2 y HDPE-M4 en una estufa a 110°C, 120°C y 130°C por 1 h. Posteriormente, se enfrió bruscamente en agua fría, para evitar el reacomodo de las moléculas del polímero. Las películas fueron caracterizadas mediante espectroscopia de fluorescencia (FL) (Perkin Elmer LS 55), UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 35) y DSC (Perkin Elmer Diamond) a una velocidad de 10°C/min. Los espectros de emisión de fluorescencia fueron obtenidos a partir de la excitación de la muestra con la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción.

Resultados y Discusión

Las propiedades de emisión y absorción de los compuestos M2 y M4 se presentan en la Tabla 1. Cuando las muestras en solución son excitadas a la longitud de onda máxima de absorción, la emisión de la fluorescencia tiene un máximo de longitud de onda de 417 nm para M2 y 455 nm para M4. En cambio, cuando la muestra está en estado sólido, el máximo de emisión tiene un corrimiento batocrómico de aproximadamente 80 nm para M2 y 55 nm para M4. El corrimiento en la emisión podría deberse a la formación del excímero.¹

Tabla1. Absorción y fluorescencia de M2 y M4

Compuesto	λ absorción (nm)	λ em. solución (nm)	λ em. sólido (nm)
M2	366	417	500
M4	356	455	510

En el espectro de emisión de la película de HDPE excitadas a 353 nm (Figura 1) se observan dos bandas con máximos centrado a 480 y 550 nm. Estas bandas permanecen aun después de haber realizado el tratamiento térmico. De igual manera cuando la película fue excitada a 382nm no se observó cambio en la emisión de dichas bandas después del tratamiento térmico. Estas bandas podrían deberse a problemas de reflexión y dispersión de luz, ó a señales de los aditivos que podría tener el polímero comercial.

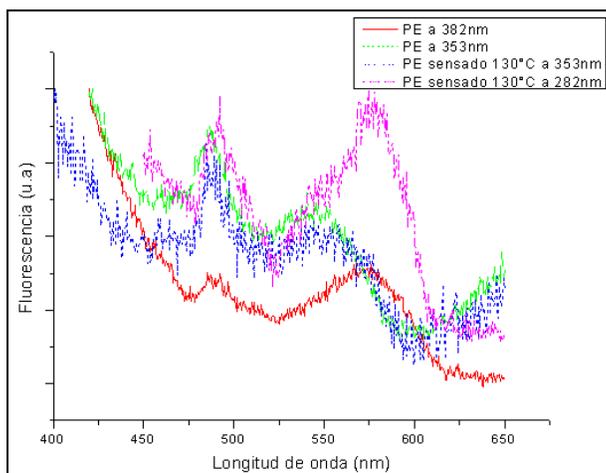


Figura 1. Fluorescencia de películas de HDPE tratadas térmicamente por 1 h a 130°C ($\lambda_{exc}=353$ nm)

En la Figura 2, se muestra los desplazamientos de la emisión provocados por el tratamiento térmico al cual se sometió la película de HDPE-M2. Se puede observar que la emisión inicial de la película tiene un máximo en 490 nm, y que al final del tratamiento la emisión se centra en 520 nm. Este resultado sugiere que se están formando excímeros a 130°C, pues el valor de emisión es semejante al observado para M2 en estado sólido.

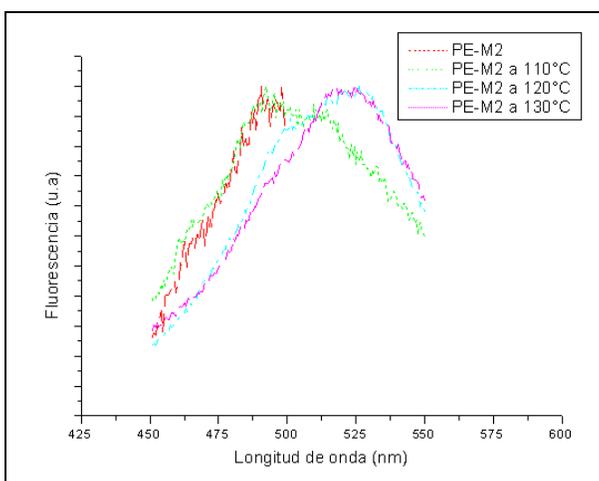


Figura 2. Cambios en la emisión de FL provocados por el tratamiento térmico de la película de HDPE con M2 al 0.33 % en peso. ($\lambda_{exc}=382$ nm)

En la Figura 3, se muestra los desplazamientos de la fluorescencia originados por el tratamiento térmico al cual se sometió la película de HDPE-M4. Se puede observar que la emisión inicial de la película tiene un máximo en 435 nm, y que al final del tratamiento

térmico la emisión muestra un pico en 410 nm. Este comportamiento ejemplifica que hay desaparición de excímeros a 130°C, pues hay un corrimiento hipsocrómico.^{9,10}

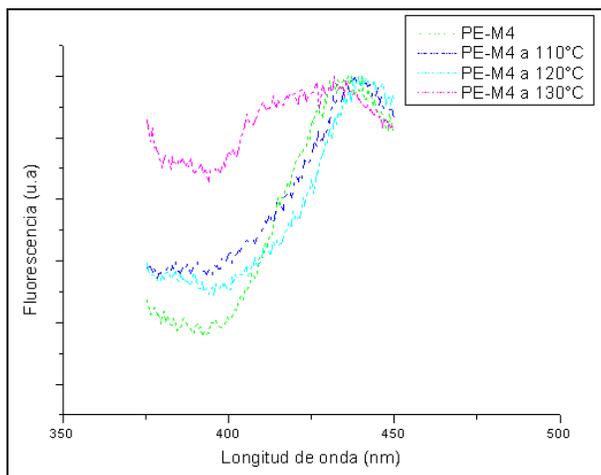


Figura 3. Cambios en la emisión de FL provocados por el tratamiento térmico de la película de HDPE con M4 al 0.33 % en peso. ($\lambda_{exc}= 353 \text{ nm}$)

Los resultados de DSC no mostraron cambios significativos en la T_c y la T_m después de haber incorporados los compuestos M2 y M4 al polímero, lo que sugiere que no hay un efecto importante en el orden cristalino del polímero. Sin embargo esto se verificara en trabajo futuro.

Conclusiones

Se lograron sintetizar dos compuestos fluorescentes y se pudo caracterizar por fotoluminiscencia y absorción, se realizaron mezclas de polietileno con los FVBQ y se pudo incorporar de una manera adecuada, de igual manera se realizaron tratamientos térmicos con lo que basándose en los resultados presentaron corrimientos, por lo que es posible considerar la formación de excímeros así como su ruptura, de esta manera se puede concluir que los excímeros de fenilvinilidenbisquinolinas en polietileno pueden ser posible su estudio como indicador de esfuerzos térmicos.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Programa de Mejoramiento al Profesorado (PROMEP) por el apoyo financiero otorgado al Proyecto PROMEP/103.5/09/4826 con folio UANL-PTC-255.

Referencias

1 Berberan-Santos, *Fluorescence of Supermolecules, Polymers, and Nanosystems*, Vol 4, Springer, p 3-21, 2007.

- 2 A. Pucci, M. Bertoldo, S. Bronco, *Macromolecular Rapid Communications*, 2005, 26, 1043-1048.
- 3 S.W. Thomas, G.D. Joly, and T.M. Swager, *Chemical Reviews*, 2007, 107, 1339.
- 4 F. Donati, A. Pucci, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2009, 210, 728-735.
- 5 Zhang K, Tieke B, *Macromolecules*, 2008, 41, 7287-7292.
- 6 Wang L, Fushun L, *Journal Materials Chemistry*, 2003, 13, 1392-1399.
- 7 Czarnik A, *Supramolecular Chemistry, Fluorescence and Sensing*, 1993, 1-9
- 8 Weder C, Brent R, *Macromolecules*, 2007, 40, 2400-2408.
- 9 Weder C, Brent R, *Chem. Mater.*, Vol.18, No.4, 2006.
- 10 Weder C, Brent R, *Adv. Mater.*, 2005, 17, 1471-1476.

PREPARATION OF AN ULTRAFAST WATER DISTRIBUTED SENSOR EMPLOYING POLYVINYLAMINE COMPOUNDS

Jesús G. Mendoza-Payan, Sergio Flores-Gallardo, Alfredo Márquez-Lucero

Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), CONACYT, Miguel Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, Chih. CP 31109.

Emails; guerrero.mendoza@gmail.com, sergio.flores@cimav.edu.mx, alfredo.marquez@cimav.edu.mx

Abstract; A method to prepare crosslinked PVAm hydrogels employing a Cu(II) ion is disclosed in this work. This material is electrical insulate at its dry state, however, it change dramatically when it enter in contact with water. This polymeric complex is processed by co-extrusion and employing to assemble distributed water sensors, its capacity for sensing and localize water leakage is validated.

Introduction: The issue of water economy is becoming a critical problem in urban centers as well as in agricultural districts due to the increasing price of this essential resource. In this context, leakages from water pipes are the object of much attention from administrations and companies in charge of water supply. However, considerable efforts are still necessary to obtain a satisfactory service quality. Among many similar examples, the case of Mexico City is interesting since the loss of water through leakages in this capital is about 25 % of the total amount of the water consumption. Unexpectedly, the investigation of this matter in terms of amounts, causes and solutions revealed that such a problem is worldwide, and that it definitely received insufficient attention in the past, due to the abundance of water in developed countries and the absence of low-cost remedies in emerging countries. Due to the exponential increase of water price everywhere and the dramatic shortage in many regions of the world, the development of efficient leakage sensors becomes a high-priority issue. As such, the latter controls the capability to fix rapidly the water loss in the ground and avoid the damage in surrounding infrastructures.

In order to monitor newly installed water pipes, a "distributed" design is a cheap and reliable solution for the detection of leaks. A linear sensor is placed along the pipe that contains: i) A polymeric material whose electrical properties change when it enters in contact with water, ii) an electrical conductor that senses the change in the material's property and, iii) a distant monitoring system that measures the position of electric perturbation. When a leak occurs near the sensor, water permeates into the material and its electrical resistance drops. This effect triggers an alarm which warns the monitoring system that a leak has occurred and alerts of a leak.

In order to produce sensors as the ones described above, hydrogels crosslinked with no traditional methods can be currently employed. Poly (vinyl amine) (PVAm) is a polymer with interesting properties for those purposes. Indeed, when softly cross-linked PVAm becomes a hydrogel that is capable of absorbing a large quantity of water without dissolving. This polymer can be cross-linked employing a method based on a chelating reaction with copper ions. The coordinated covalent bonds formed between the Cu²⁺ ions

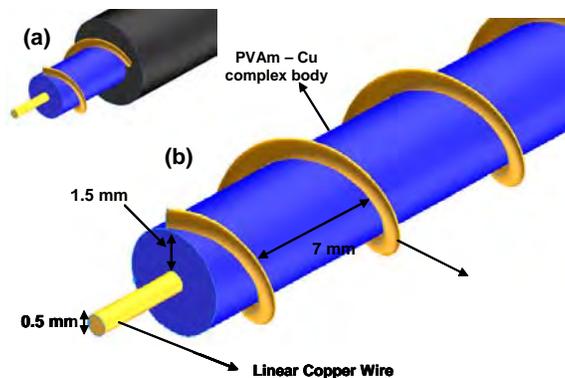


Figure 1. Distributed water sensor proposed

Results

A great and fast fall of resistance was observed (Figure 2) in formulations with low crosslinking degree. For cupric sulphate contents of 0.07 and 0.25 wt% is observed that the fall on Resistivity is very fast, the resistivity of the polymer passing in about 2 seconds from a high value in the dry state to a very low value in the wet state. By contrast the sample corresponding to a content of CuSO_4 of 0.49 wt% shows not only a somewhat slower kinetics, but also a limitation of the resistivity drop at 60 % of the initial level. This behavior is hope due to the water difficulty to penetrate into a higher cross-linked PVAm / Cu(II) network.

Figure 3 shows the precision in localization essays, when distributed sensor is exposed to water in various points along of its length. The uncertainty is close to ± 30 cm, showing great capacity for localize water leakages with a fast response.

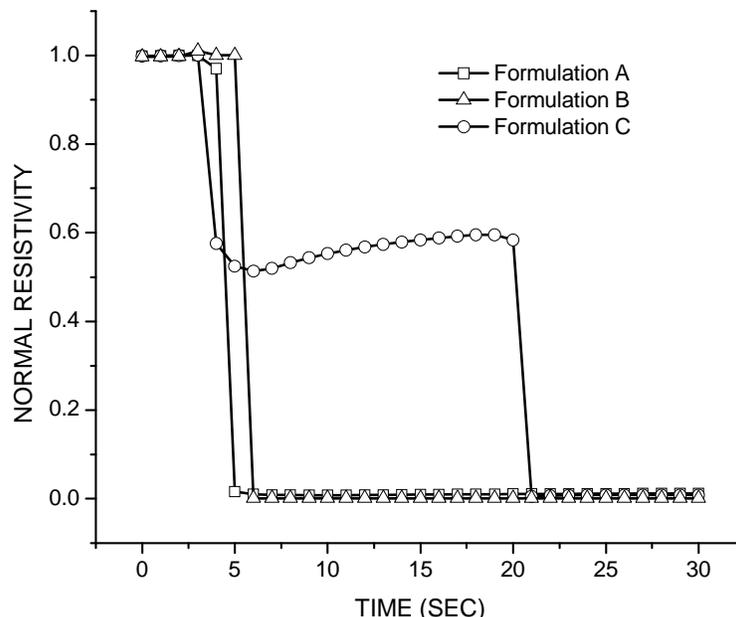


Figure 2. Electrical Response of PVAm - Cu complexes with various quantities of crosslinking agent.

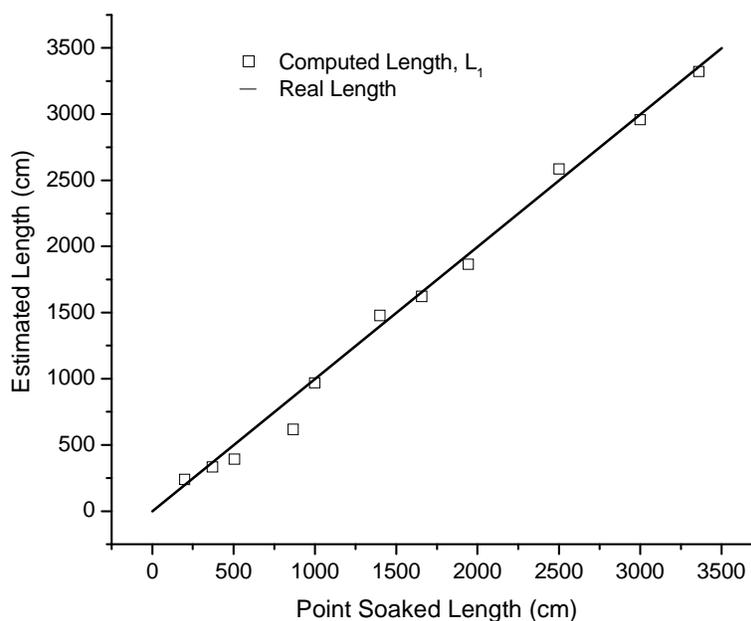


Figure 3. Location essays for distributed water sensor processed with PVAm - Cu complexes (Formulation A).

Conclusions

We have developed a methodology to reticulate PVAm employing a copper salt. This methodology provides a material that has a cross-linking degree large

enough to be employed in water sensors, but not strong enough to make it impossible to be extruded. The hydrogels developed have an ideal micro-morphology and structure which switch very fast from an isolate material to a conductive one when they enter in contact with water. The hydrogel prepared has a response time close to 5 seconds, which is shorter than typical sensors, which have a response time among 1 and 5 minutes, this characteristic is important to design water sensors for any special applications. The complex bonds formed between the Cu(II) ions and the amine groups of PVAm produce an interesting network of cross-linked structures that generate a micro porous morphology when the material is extruded. This characteristic and the fact that this material swells notably by absorbing water are responsible for its fast electrical switch in presence of humidity. Consequently, this material is an excellent candidate to produce ultrafast water sensors.

References

1. J. L. Lu.; Z.Q. Zhang; X. W Xia; L. H. Wang; X. L. Zhu, *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 207, 203-212.
2. M. Matsuguchi, M. Shinmoto, Y. Sadaoka, T. Kuroiw, Y. Sakai, Effect of the degree of cross-linking on the characteristics of a PVCA capacitive-type humidity sensor, *Sensors and Actuators B* 34 (1996) 349-355.
3. Kuan Liu, Yang Li, Lijie Hong, Mujie Yang, Humidity sensitive properties of an anionic conjugated polyelectrolyte, in press at *Sensors and Actuators B*, (2007).
4. Hua Bai, Chun Li, Feng'en Chen, Gaoquan Shi, Aligned three-dimensional microstructures of conducting polymer composites, *Polymer* 48 (2007) 5259-5267.

REVISITANDO LAS RELAJACIONES TÉRMICAS DEL POLI (VINIL ALCOHOL)

J. Betzabe González Campos¹, Zaira Y. García-Carvajal^{2,1}, E. Prokhorov^{2,2}, J. Gabriel Luna-Bárceñas^{2,3}

¹Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), Edif. BI, Ciudad Universitaria, Morelia, Mich., 58160, México – betzabe.gonzalez@yahoo.com.mx; ²Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (Cinvestav-Qro), Querétaro, Qro, México – ^{2,1}zaira.yunuen@gmail.com ^{2,2}prokhorov@qro.cinvestav-mx, ^{2,3}gluna@qro.cinvestav-mx

A partir de un adecuado tratamiento de los datos experimentales, en conjunto con un apropiado control de la humedad, ha sido posible dilucidar la naturaleza real de los procesos de relajación existentes en el poli-vinil alcohol (PVA) a través del estudio por espectroscopia de impedancia eléctrica y el análisis dinámico mecánico (DMA) en el intervalo de temperatura de 20 a 300°C. Con el uso de estas técnicas complementarias se ha re-interpretado su dinámica molecular. Anteriormente, una inadecuada eliminación del agua ha dado pie a interpretaciones erróneas sobre la naturaleza de los procesos de relajación del PVA, de tal forma que en numerosos estudios reportados en la literatura, la temperatura de transición vítrea plastificada (T_g , ca. 40°C) de películas delgadas ha sido descrita como una relajación secundaria tipo β originada por movimientos de grupos laterales. En la presente investigación, dos comportamientos tipo VFT, separados por la región de evaporación de agua (de 80°C a 120°C) han sido observados e identificados como relajaciones de baja (<80°C) y alta (>120°C) temperatura. Estas dos relajaciones han sido erróneamente atribuidas a relajaciones secundarias con comportamientos lineales. Sin embargo, cuando la humedad es apropiadamente eliminada, se observa una sola relajación no-lineal tipo VFT en todo el intervalo de temperatura analizado. Este fenómeno es característico de la relajación- α relacionada con movimiento de segmentos y por ende con la T_g .

Introducción

Durante muchos años, el poli(vinil alcohol) (PVA) ha sido ampliamente investigado por una gran cantidad de técnicas con la finalidad de obtener un mejor entendimiento de sus propiedades físicas y químicas. Debido a su facilidad de formar películas delgadas, excelentes propiedades mecánicas, resistencia química, biocompatibilidad, no-toxicidad, flexibilidad y que permite ser entrecruzado sin la presencia de un agente químico, el PVA ha sido utilizado en una amplia gama de aplicaciones en las que se incluyen la biomedicina, la industria de alimentos y las celdas combustible por nombrar algunas. Este polímero sintético ha sido mezclado y modificado químicamente con compuestos inorgánicos y muchos polímeros naturales con la finalidad de mejorar una propiedad específica, como su conductividad [1] o sus propiedades mecánicas [2]. Por otro lado, su temperatura de transición vítrea (T_g) ha sido modificada con la inclusión de iones, cerámicos, monómeros, nanopartículas, nanotubos de carbono y otros polímeros [3-5]. En este contexto, es necesario realizar una caracterización adecuada de la T_g del PVA ya que ésta juega un papel de suma importancia en la ciencia de polímeros. La T_g puede ser una medida de compatibilidad o miscibilidad en las mezclas de polímeros [6], además, puede relacionarse con sus propiedades fisicoquímicas como de disolución, procesamiento y cualidades de manejo [7]. La temperatura de transición vítrea de un polímero está asociada al movimiento de segmentos a través de la denominada relajación tipo alfa (α), y esta relajación puede ser monitoreada a través del análisis de la dinámica molecular de un material.

Comúnmente la dinámica molecular de PVA ha sido estudiada por medio de espectroscopia dieléctrica (DS) y el Análisis Dinámico Mecánico (DMA). Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de estudios reportados por DS, estos se han realizado a temperaturas menores a 135°C [1, 5, 8], despreciando aspectos importantes tales como la evaporación de la humedad o el cambio en la fracción volumen de la fase cristalina por efectos de calentamiento. El efecto de estas propiedades físicas puede llevar a diferentes interpretaciones de los procesos de relajación del PVA; para el caso de las dependencias del tiempo de relajación y la conductividad respecto de la temperatura, se han asignado tanto comportamientos lineales característicos de relajaciones secundarias, como comportamientos no-lineales tipo Vogel-Tammann-Hess (VFT) asociados a la transición vítrea. Por lo anteriormente expuesto, es necesario entender por completo la naturaleza de los movimientos moleculares del PVA para obtener información adecuada de la relación de entre su estructura y sus propiedades macroscópicas

Sección Experimental.

Se emplea poli (vinil alcohol) de sigma-Aldrich, con un peso molecular de 89,000-98,000 gr/mol y un grado de hidrólisis > 99% y agua destilada como solvente. Las películas de PVA se obtienen por el método de evaporación de solvente a 60°C, partiendo de una solución acuosa de PVA al 7.8% disuelto a 90°C. Las películas resultantes con espesores aproximados a 40 µm son depositadas con oro por ambos lados, haciendo la función de electrodos para las mediciones por impedancia eléctrica.

El contenido de humedad se determinó por análisis termogravimétrico (TGA), en un equipo Mettler Toledo modelo TGA/SDTA 851e, con un peso inicial de muestra de 3 mg en un crisol de aluminio y en atmósfera de argón con un flujo de 75 mL/min y una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Las mediciones dieléctricas se llevaron a cabo en el intervalo de frecuencia de 0.1 Hz a 1 MHz empleando un analizador de impedancia Solartron 1260 con una interface de impedancia 1294 de 100Hz-110MHz y un analizador de impedancia Agilent Precision Impedance Analyzer 4294A. La amplitud de la señal de medición es 100 mV. Y se emplea una celda de vacío en conjunto con un microprocesador Watlow's Series 982 con un controlador de rampa de temperatura para las mediciones dieléctricas de 30 a 300°C con los tratamientos térmicos a 80 y 120°C respectivamente. Cada muestra permanece a la temperatura de medición durante 3 minutos para asegurar el equilibrio térmico.

Resultados y Discusión

La conductividad (σ_{dc}) de muestras húmedas (contenido de humedad ca. 4.6%) fue calculada a partir de las mediciones dieléctricas con la siguiente relación: $\sigma_{dc} = \frac{d}{R_{dc} \times A}$, donde R_{dc} es la resistencia dc obtenida de la intersección del semicírculo de ajuste y la parte real de la impedancia ($Z''=0$) (ver ventana insertada en la Figura 1), d y A son el espesor y área de la muestra respectivamente. La Fig. 1 muestra la dependencia de la conductividad respecto de la temperatura a partir de 25°C y hasta 300°C para una película húmeda de PVA. En general, la conductividad aumenta con el aumento de la temperatura y pueden observarse dos regiones en baja y alta temperatura, claramente separadas por una discontinuidad entre 80°C y 120°C. Esta región se asocia con la evaporación de humedad. Ambas relajaciones de "alta" y "baja" temperatura muestran un comportamiento no lineal claramente definido y pueden ajustarse al

modelo VFT que describe la relajación tipo alfa (α) relacionada con la transición vítrea y puede calcularse la temperatura de Vogel (T_0) relacionada con la temperatura de transición vítrea.

Como se observa en la Figura 1, una extrapolación del ajuste al modelo VFT en la zona de “alta” temperatura, sugiere una continuación de la relajación α extendida hacia temperaturas menores hasta llegara a temperatura ambiente. Con este resultado, se propone el análisis dieléctrico de muestras tratadas térmicamente a 120°C en un primer barrido de 20 a 120°C (con la finalidad de evaporar la humedad presente en PVA). La misma muestra se enfría de 120°C hasta 30°C para posteriormente llevar a cabo un segundo barrido de 30°C hasta 300°C; estas muestras son etiquetadas como muestras *secas* (contenido de humedad < 0.01%, determinado por TGA).

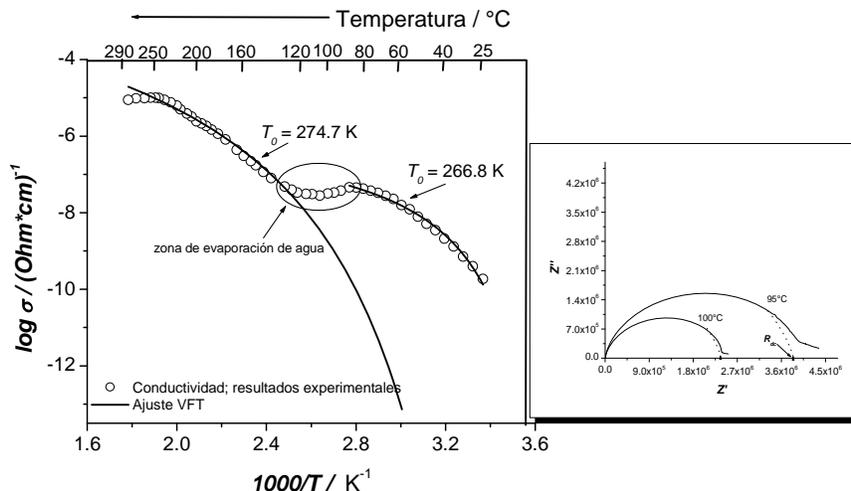


Figura 1. \log de conductividad dc versus $1000/T, K^{-1}$. Nota: se observan dos comportamientos no-lineales tipo VFT separados por la zona de evaporación de agua (ca. 80-120°C). Ventana insertada: Espectro de impedancia para PVA, el cruce del semicírculo de ajuste permite calcular la resistencia dc .

Como lo muestra la Figura 2, una vez que el contenido de humedad es cercano a cero (muestras secas; contenido de humedad cercano a cero), la relajación tipo α relacionada con el movimiento de segmentos y por ende con la temperatura de transición vítrea, cubre todo el intervalo de temperatura analizado (desde 30°C hasta antes de llegar a la temperatura de fusión, ca. 250°C)

El control y monitoreo adecuado del contenido de humedad y su evaporación, han demostrado ser factores clave en el análisis de las relajaciones térmicas en PVA. Adicionalmente, otro dato importante en la interpretación de los resultados dieléctricos es el intervalo de temperatura analizado, ya que varios autores han limitado su análisis a temperaturas por debajo de 135°C. La Figura 3a, muestra nuestros datos experimentales de conductividad *versus* Temperatura para el PVA en el intervalo comúnmente analizado previamente en la literatura. En esta Figura pueden observarse dos zonas aparentemente lineales (tipo Arrhenius) en concordancia con lo antes reportado por otros autores. Sin embargo, tal y como se mostró en la Figura 1, si el intervalo de temperatura analizado se extiende a temperaturas por arriba de 135°C, es posible observar dos comportamientos claramente no-lineales. Es importante mencionar que la zona identificada en la presente investigación como “zona de evaporación de humedad” (ver explicación Fig. 1) no había sido anteriormente discutida en la literatura a pesar de haber sido claramente observada.

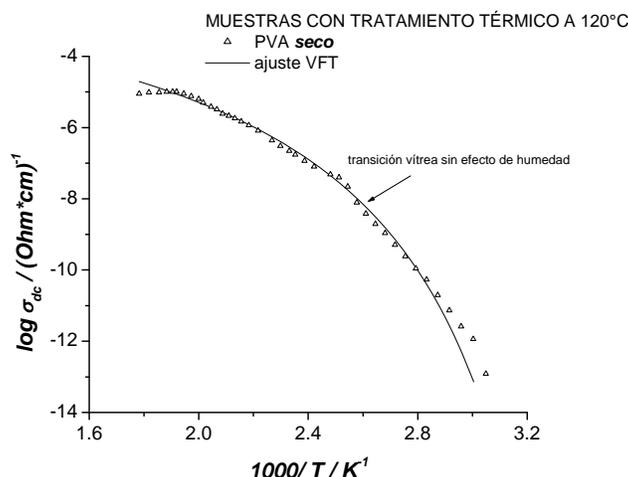


Figura 2. *log de conductividad dc versus 1000/T, K⁻¹* en muestras secas. Nota: la relajación no-lineal tipo VFT se extiende a todo el intervalo de temperatura analizado hasta llegar a la fusión.

Por otra parte, la dependencia del tiempo de relajación *versus* Temperatura obtenido a través del pico máximo del módulo dieléctrico (M^*) ($\tau=1/2\pi f_{m\acute{a}x}$, donde τ es el tiempo de relajación y $f_{m\acute{a}x}$ es la frecuencia máxima del pico de módulo dieléctrico), muestra un comportamiento similar a la conductividad de PVA en muestras húmedas y secas (Figura 3b).

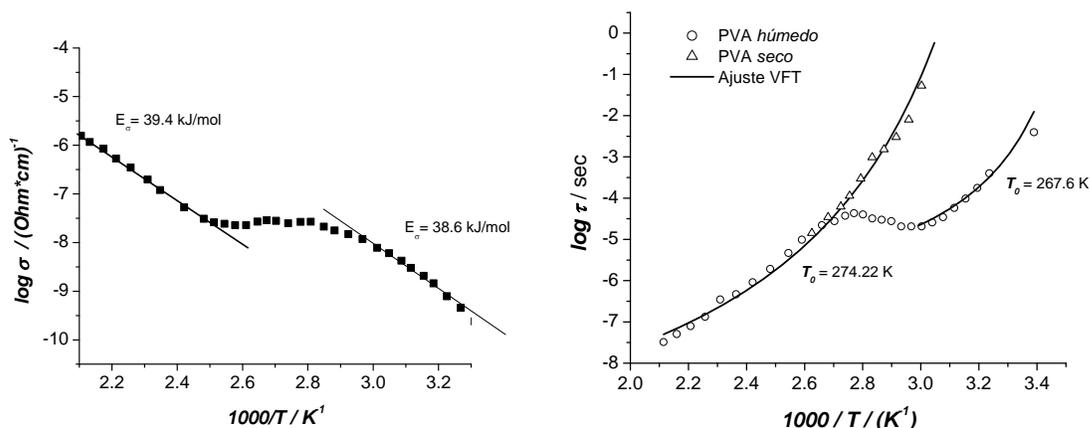


Figura 3. a) *log conductividad versus 1000/T, K⁻¹* en el intervalo de temperatura comúnmente analizado por otros autores. Nota: el análisis en este intervalo sugiere dos comportamientos lineales b) *log tiempo de relajación (τ) versus Temperatura*. Nota: el tiempo de relajación registra un comportamiento similar a la conductividad.

A partir de esta dependencia, es posible obtener la temperatura $T_g = 44.6^\circ\text{C}$ y 52.5°C para PVA húmedo y seco respectivamente, a través del ajuste de los datos experimentales al modelo VFT y la relación de la T_g con la temperatura de Vogel, T_0 [9]. Y a través del módulo dieléctrico (no se muestra) de $T_g=88^\circ\text{C}$. Es claro que el tiempo de relajación es también fuertemente afectado por la humedad, ya que en muestras húmedas se observan las dos relajaciones de “baja” y “alta” temperatura y en muestras secas la transición vítrea en todo el intervalo de temperatura estudiado hasta antes de la fusión. La relajación de “baja” temperatura está asociada con la T_g plastificada del PVA por una fuerte interacción agua-PVA y no a una relajación secundaria de movimientos locales de la cadena principal como se ha reportado anteriormente.

Conclusiones

La dinámica molecular del poli(vinil alcohol) ha sido estudiada a través de la espectroscopia de impedancia eléctrica (DS). Los resultados obtenidos muestran que una eliminación y control inapropiado del contenido de humedad en PVA ha originado interpretaciones erróneas sobre la naturaleza de sus movimientos moleculares y la respuesta dieléctrica. Repetidamente el proceso de interacción agua-PVA plastificado y la evaporación de humedad habían sido asignados a procesos de relajación secundaria (relajación β). En PVA húmedo, es posible observar dos comportamientos no-lineales tipo VFT asociados con la transición vítrea del polímero, estas dos relajaciones se encuentran separadas por una discontinuidad entre 80°C y 120°C originada por la evaporación de humedad. Anteriormente, estos dos procesos se han descrito como relajaciones lineales o secundarias como consecuencia del limitado intervalo de temperatura analizado. Sin embargo, si el análisis se realiza en un intervalo de temperatura más amplio, es posible clarificar la naturaleza no lineal de ambos procesos, por lo que la descripción de relajaciones secundarias debido a movimientos de locales o grupos laterales es totalmente descartada. Por otro lado, en muestras con contenidos de humedad cercanos a cero (<0.01%), es posible observar la relajación tipo α relacionada con la transición vítrea en todo el intervalo de temperatura analizado hasta antes de la fusión (ca. 250°C) y de esta forma es posible asignar un valor de la $T_g=88^\circ\text{C}$ por el análisis de espectroscopia de impedancia eléctrica para el PVA seco.

Agradecimientos

Este trabajo de investigación ha sido parcialmente financiado por el CONACyT México. Los autores desean agradecer a J.A. Muñoz Salas por la asistencia técnica en las mediciones dieléctricas.

Referencias

1. P. B. Bhargav; B. A. Sarada; A. K. Sharma; V. V. R. N. Rao. *J Macromol Sci Pure Appl Chem.* 2010, *46*, 131.
2. S. S. Pawde; K. Deshmukh. *J Appl Polym Sci.* 2008, *109*, 3431.
3. CH. L Raju; J. L. Rao; B.C.V. Reddy; K. V. Brahmam. *Bull Mater Sci.* 2007, *30*, 215.
4. A. Lagashetty; V. Havanoor; S. Basavaraja; A. Venkataraman. *Bull Mater Sci* 2005, *28*, 477.
5. A. Linares; A. Nogales; D. R. Rueda; T. A. Ezquerro. *J Polym Sci B: Polym Phys* 2007, *45*, 1653.
6. W. Brostow; R. I. Chiu; M. Kalogeras; A. Vassilikou-Dova. *Materials Letter* 2008, *62*, 3152.
7. N. R. Jadhav; V. L. Gaikwad; K. J. Nair; H. M. Kadam. *Asian J Pharm.* 2009, 82.
8. S. L. Agrawal; A. Awadhia. *Bull Mater Sci.* 2004, *27*, 523.
9. J. B. Gonzalez-Campos; E. Prokhorov; G. Luna-Barcenas; A. Mendoza-Galvan; I. C. Sanchez; S. M. Nuno-Donlucas; B. Garcia-Gaitan; Y. Kovalenko. *J Polym Sci Part B: Polym Phys.* 2009, *47*, 932.

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO LINEAL DE ASFALTOS CON DIFERENTE COMPOSICIÓN

J. M. Rodríguez Aguilar^a, L. Medina-Torres^a, F. Caldera^a, R. Herrera-Nájera^{a*}

^{a*} Facultad de Química, Edif. E, Universidad Nacional Autónoma de México, C.P.04510, México., D.F.

Resumen

El asfalto se utiliza masivamente en pavimentación e impermeabilización por su bajo costo y resistencia termomecánica, esta última está determinada por su composición. Esta es una mezcla de hidrocarburos, los cuales, son función de su solubilidad en n-heptano, se agrupan en asfáltenos (insolubles) y máltenos (solubles). Los asfáltenos son moléculas relativamente grandes ($>10,000$ g/gmol), que al unirse unas con otras forman estructuras planas. A su vez, los máltenos están constituidos de compuestos alifáticos, aromáticos, y resinas, que tienen pesos moleculares menores que los de los asfáltenos. De acuerdo con el modelo miscelar, el asfalto está formado con micelas de asfáltenos dispersas en máltenos; las resinas estabilizan a las micelas de asfáltenos, de ahí que la composición del asfalto determina las propiedades de éste. Una de las características del asfalto es que exhibe diferentes comportamientos mecánicos al flujo, que resultan de la composición (tanto del contenido de los asfáltenos y de los máltenos). Para investigar el efecto de la composición de los asfaltos sobre el comportamiento reológico, se prepararon una serie de 5 asfaltos de diferente composición, y características mecánicas (temperatura de ablandamiento y penetración). Con el propósito de relacionar la composición de los AM con las características mecánicas al flujo. Las pruebas reológicas consistieron de cizalla oscilatoria, con barridos de frecuencia (0.1 a 300 rad/s) a varias temperaturas (40-90 °C), siempre en condiciones de viscoelasticidad lineal ($<15\%$). Para ello se utilizó un reómetro de esfuerzos controlados modelo AR2000, equipado con placas paralelas (diámetro = 25 mm; $h = 0.5$ mm). Se obtuvieron valores de los módulos elástico G' y viscoso G'' , así como del ángulo de fase en función de la frecuencia reducida. Aplicando el principio de superposición tiempo temperatura (TTS), y se construyeron las curvas maestras. El análisis del efecto de la composición (asfáltenos y maltenos) sobre el comportamiento mecánico al flujo de los del asfalto se hace analizando dichas curvas maestras. Los resultados indican que la elasticidad del asfalto aumenta al aumentar la composición de los asfáltenos en los asfaltos; además, la contribución de los asfáltenos en el comportamiento elástico del asfalto es más notoria cuando la muestra se somete a frecuencias bajas (temperaturas altas). Estos resultados son de particular interés en la aplicación industrial de asfaltos modificados.

Palabras clave: Asfáltenos, asfaltos, viscoelasticidad lineal.

Introducción

El asfalto es una mezcla heterogénea de hidrocarburos, con cantidades mínimas de moléculas con grupos funcionales que tienen oxígeno, nitrógeno, azufre, vanadio o níquel. En términos generales se considera que el desempeño termomecánico del asfalto está determinado por los hidrocarburos, éstos se han agrupado en función de su solubilidad en n-heptano en asfáltenos (insolubles) y máltenos (solubles) [1, 2, 3]. Para determinar la composición de los máltenos, se les ha sometido a procesos de separación con diferentes conjuntos de solventes [2, 3, 4]; en términos generales se considera que los máltenos son

una mezcla homogénea de compuestos alifáticos, aromáticos y resinas. Dependiendo de la cantidad relativa de asfáltenos/máltenos, los asfaltos se clasifican como sol, sol-gel o gel (con diferente porcentaje en peso de asfáltenos, respectivamente) [4]. Pruebas convencionales, tales como temperatura de ablandamiento [ASTM D36-86], penetración [ASTM D5-86], viscosidad Brookfield [ASTM D2196-86] y viscosidad Seybolt [ASTM D88-56] han permitido establecer que la resistencia mecánica del asfalto aumenta conforme aumenta la cantidad relativa de asfáltenos. Desde el punto de vista reológico, el asfalto es un material viscoelástico ya que a temperaturas bajas ($<0^{\circ}\text{C}$) se comporta como un sólido predominantemente elástico, en tanto que a temperaturas altas ($>60^{\circ}\text{C}$) exhibe características de fluidos viscosos. En algunos casos las curvas maestras de los módulos elástico G' y viscoso G'' , y ángulo de fase δ como función de la frecuencia, han satisfecho el principio de superposición tiempo-temperatura, por lo que a esas muestras se les ha considerado que son termoreológicamente simples. Sin embargo, hay otros resultados que demuestran que el asfalto es una mezcla compleja que no es termoreológicamente simple [1, 3], es decir, no exhiben el mismo comportamiento al flujo con respecto a la temperatura. Se puede decirse que los asfaltos ha sido estudiado ampliamente, sin embargo hay pocos estudios en los que se haya investigado el efecto que tiene la composición de asfáltenos presentes sobre el comportamiento de una serie de diferentes asfaltos, que se diferencian unos de otros únicamente por la composición de asfáltenos presentes. Por ello se consideró pertinente estudiar una serie de asfaltos, analizando la composición de máltenos y asfáltenos presentes, y caracterizarlas a través de pruebas convencionales, tales como temperatura de ablandamiento, penetración, viscosidad Brookfield, así como, pruebas reológicas de flujo oscilatorio de baja amplitud de deformación, variando la temperatura ($40\text{-}90^{\circ}\text{C}$), manteniendo siempre a la muestra en condiciones de viscoelasticidad lineal ($<15\%$), a fin de preservar sus características estructurales.

Metodología

2.1. Asfaltos

Las muestras de asfalto que se estudiaron fueron de diferentes proveedores y procedencia:

Asfalto 1. #797 de Súrfax Intercal, Lote 20/04/10

Asfalto 2. #835 de Súrfax AC-20 Salamanca, Lote 22/04/10

Asfalto 3. AC-20 Salamanca Súrfax, Lote 13/04/10

Asfalto 4. #984 Súrfax Brasil, Lote 19/04/10

Asfalto 5. #911 Global AC-20 de Súrfax, Lote 5/01/10

2.2. Composición de Asfáltenos

La composición de los asfaltos se obtuvo sometiendo una muestra a una extracción selectiva (ASTM D3279-90 y ASTM D4124-86). El proceso consiste, básicamente, en poner a reflujo una mezcla de cantidades conocidas de asfalto y n-heptano (10ml n-C7/g de asfalto, 2 h, 82°C). Una vez tratada la muestra, ésta se dejó enfriar y se filtró; el precipitado son los asfáltenos y la parte líquida son los máltenos; finalmente, los asfáltenos se calentaron para eliminar los residuos de solvente (107°C , 24 h).

2.3 Caracterización convencional

Pruebas convencionales, tales como temperatura de ablandamiento [ASTM D36-86], penetración [ASTM D5-86], y viscosidad Brookfield [ASTM D2196-86], se llevaron a cabo

para establecer que la resistencia mecánica del asfalto para cada una de las muestras de asfaltos en función de la cantidad relativa de asfaltenos presente.

2.4. Caracterización Reológica

Los asfaltos fueron analizados en un Reómetro TA de esfuerzo controlado equipado con una geometría de placas paralelas de 25 mm de diámetro, con una separación =0.5 mm. A todas las muestras se les impuso un flujo cortante oscilatorio, en un rango de frecuencia de 0.1-300 rad/s a varias temperaturas (40-90 °C), cuidando que la deformación fuese tal que el comportamiento de la muestra estuviese en la región de viscoelasticidad lineal (~15%); todas las muestras fueron analizadas al menos por duplicado. La diferencia del ángulo de fase del esfuerzo y de la deformación, así como, la amplitud de la deformación (o esfuerzo) resultante, permitieron calcular los módulos elástico (almacenamiento) G' y viscoso (disipación) G'' como funciones de la frecuencia reducida ω . Aplicando el principio de superposición tiempo-temperatura se elaboraron las curvas maestras de cada uno de dichos módulos. Este tipo de experimentos de pequeña amplitud de deformación nos proporciona información del material a tiempos muy cortos de observación. Los datos obtenidos permitieron construir curvas maestras de los módulos elástico G' y viscoso G'' y del ángulo de fase en función de la frecuencia reducida, para cada muestra de estudio.

Resultados y Discusión

3.1. Composición de los Asfaltos

A cada una de los asfaltos se le determino la composición de asfaltenos/maltenos (ASTM D3279-90 y ASTM D4124-86). Para fines ilustrativos se muestran los dos extremos en cuanto a la composición de asfaltenos/maltenos, para cada uno de los asfaltos de estudio, tal como se muestra en la Tabla 1.

Asfalto\Composición	Peso Total de asfalto, (g)	Asfaltenos, (g)	Maltenos, (g)	Asfaltenos (%)	Maltenos (%)
Asfalto #3	29.313	5.663	23.65	<u>19.32</u>	<u>80.68</u>
Asfalto #5	30.195	2.1227	28.0723	<u>7.03</u>	<u>92.97</u>

Tabla 1. Composición de asfaltenos en los asfaltos de estudio para una masa total de 30g de asfalto (p/p)

Se observa en cuanto a la composición que estos asfaltos se distinguen unos de otros por las fracciones de asfaltenos uno (#3) más que otros (#5), lo anterior concuerda con la respuesta al flujo en pruebas convencionales, tal como se observa en la Tabla 2.

Asfalto\Prueba convencional	Temperatura de ablandamiento (TA), (°C)	Índice de penetración, (IP) (1/10 mm) a 25 °C
Asfalto #3	44	62
Asfalto #5	42.5	56

Tabla 2. Resultados de pruebas convencionales de los asfaltos de estudio

Estos resultados muestran que tanto la TA y el IP son función de la composición de asfáltenos/máltenos presentes en los asfaltos. Se observa que el asfalto #3 presenta una mayor TA e IP respecto al asfalto #5. Lo cual, es indicativo del contenido de asfáltenos. Por otro lado, la viscosidad Brookfield presenta que el asfalto que tiene mas asfáltenos, tienen una mayor viscosidad a las dos temperaturas de estudio (130 y 165 °C) acuerdo a la norma [ASTM D2196-86] (Figura 1), lo cual concuerda con los resultados de composición para cada uno de los asfaltos de estudio.



Figura 1. Curvas de viscosidad para cada uno de los asfaltos de estudio a dos temperaturas (130 y 165 °C) [ASTM D2196-86].

Las curvas de viscosidad, muestran a altas temperaturas comportamientos de un fluido newtoniano, es decir, su viscosidad no cambia con el flujo de corte simple, esto debido probablemente a la estructura coloidal que adopta el asfalto, es decir, la conformación de estructuras desordenadas de los asfáltenos en la matriz del asfalto, esto concuerda con lo reportado en la literatura [5].

La viscosidad no presenta diferencias respecto al contenido de asfáltenos en el asfalto a altas temperaturas (165°C) a diferencia de temperaturas bajas (130 °C).

Finalmente, en la Figura 2 A se muestra la caracterización reológica de los asfaltos, mediante curvas maestras de viscoelasticidad lineal de los módulos G' y G'' en función de la frecuencia (ω). En todos los casos, G' y G'' aumentan al aumentar la frecuencia, G' es menor que G'' , y esta diferencia es mayor a bajas frecuencias (altas temperaturas). Estos resultados permiten considerar que la composición (asfáltenos/maltnos) tuvieron un efecto en el comportamiento termomecánico, dominado principalmente por el componente viscoso, es decir, por los máltenos. Estos resultados son más evidentes en la Figura 2B (ángulo de fase, δ vs. ω), se muestra claramente el efecto que tienen los asfáltenos en el comportamiento mecánico al flujo de los diferentes asfalto.

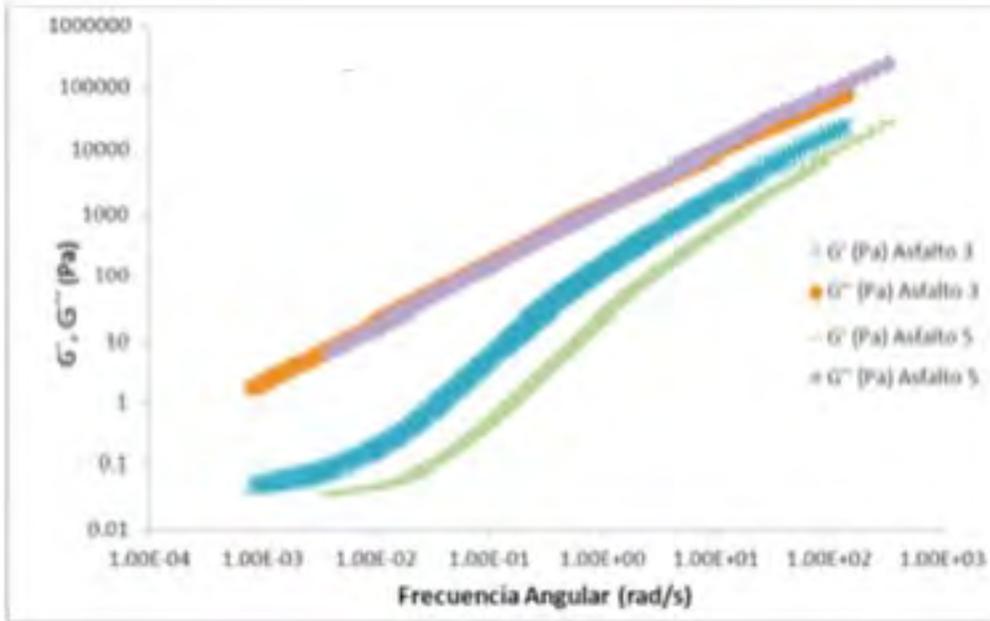


Figura 2. A) Curvas maestras de los módulos elástico G' y viscoso G'' ;

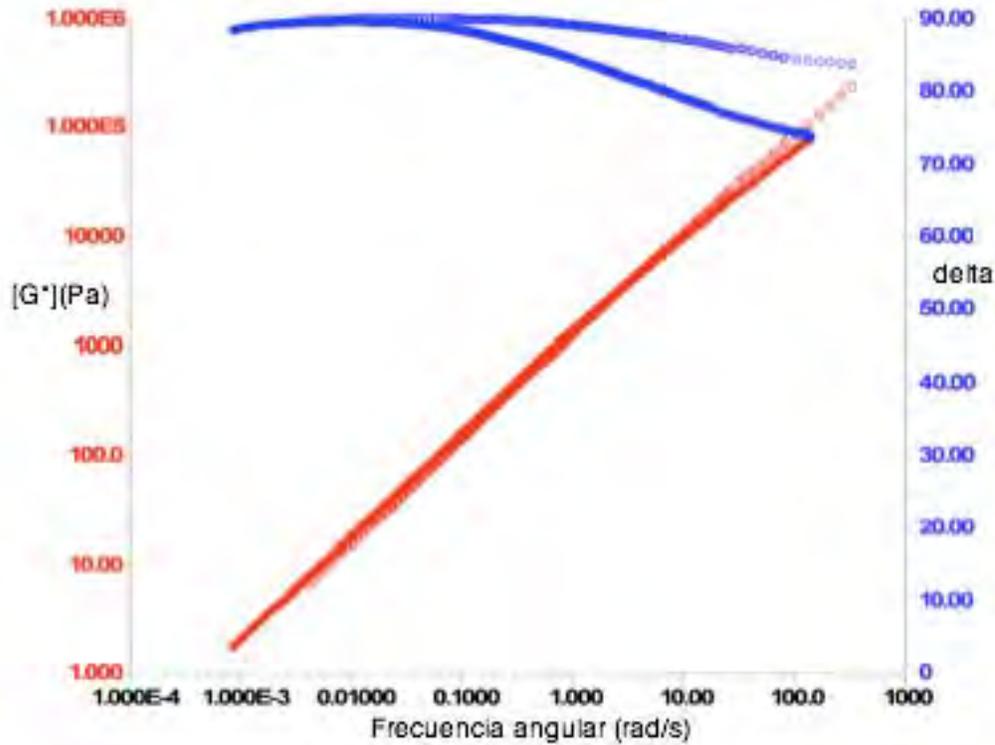


Figura 2. B) Angulo de delta y G^* en función de la frecuencia de los asfaltos.

En la Figura 2B, se puede observar que a mayor contenido de asfáltenos en los asfaltos (#3), presentan un incremento del carácter elástico, ya que el ángulo de fase (δ) presenta un punto de inflexión a bajas frecuencias (altas temperaturas), en comparación con los asfaltos con mayor contenido de máltenos (#5), esto debido probablemente a su T_g [6]. Por lo que hace al efecto de la cantidad de asfáltenos, es evidente que tanto G' y G'' aumentan al aumentar la composición físico-química de los asfaltos. Esto demuestra claramente, que los asfáltenos son los responsables principales del comportamiento elástico del asfalto. El diagrama del ángulo de fase (δ) respecto al flujo, también demuestra que el incremento de asfáltenos se traduce en un incremento en la elasticidad, y que dicho efecto es más notorio a valores bajos del módulo complejo, G^* (temperaturas altas). Al expresar el comportamiento reológico en términos del ángulo de fase (δ) se hace más evidente las diferencias entre los diferentes tipos de asfaltos, especialmente a mayor concentración de asfáltenos en las mezclas.

Conclusiones

Los resultados de este trabajo permiten concluir que, en el rango de prueba aplicadas, todos los asfaltos investigados exhibieron comportamiento termoreológicamente simple, el cual estuvo dominado por el componente viscoso ($G'' > G'$). Respecto del efecto que tienen los asfáltenos en el comportamiento reológico del asfalto, puede decirse que al aumentar, aunque sea ligeramente el contenido de asfáltenos se incrementa la elasticidad del asfalto, lo cual comprueba que los asfáltenos son los responsables principales del comportamiento elástico del asfalto.

Referencias

1. Paola González Aguirre, Luis Medina Torres, Cornelius Schrauwen, Christian Fonteix, Fernand Pla, Rafael Herrera Nájera (2009). Morphology and rheological behavior on matenes/polymer blends. Part I: Effect of partial hydrogenation of SBS type copolymers. *Journal of Applied polymer Science*, 112, 1330-1344.
2. Becker M. Ivonne, Muller Aljenadro J. (2002). Use of rheological compatibility criteria to study SBS modified asphalts. *Journal of applied polymer science*. 90; 1772-1782.
3. Gallegos Crispulo, Navarro Fco, Martínez-Boza Fco. (2001) Rheology and microstructure of asphalt binders. *Rheol Act.* 40. 135-141.
4. Zanzotto J. Stastna and K. Hoz, (2004). Characterization of Regular and Modified Bitumens via Their Complex Modulus, *Polym. Eng. Sci.* 44, 12, 2185.
5. Didier Lesueur (2009). The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in Colloid and Interface Science.* 145; 42–82.
6. Socal Da Silva Leticia, De Camargo Forte María Madalena. (2004). Study of rheological properties of pure and polymer-modified Brazilian asphalt binders. *Journal of Material Science.* 39 539– 546.

"221" EVALUACIÓN PRELIMINAR DE POLIACRILAMIDAS HIDRÓFOBAMENTE MODIFICADAS INTRODUCIDAS EN UNA FORMULACIÓN DE PINTURAS.

Valeria Jordana Gonzalez Coronel, valerijordana@yahoo.com.mx, Facultad de Ingenieria Quimica, Benemerita Universidad Autonoma de Puebla, Mexico; Sergio Diaz Silvestre, Facultad de Ingenieria Quimica, Benemerita Universidad Autonoma de Puebla; Enrique Jimenez Regalajo, Centro de Investigacion en Quimica Aplicada.

Se analizo el comportamiento de la poliacrilamidas hidrófobamente modificadas sintetizadas en solución. Las poliacrilamidas hidrófobamente modificadas han demostrado tener un gran poder espesante en solución acuosa, dentro de este trabajo se analizarán poliacrilamidas hidrófobamente modificadas (telequelic, multiunion y combinadas); para observar su comportamiento en una formulación de pinturas comercial a diferentes concentraciones de polímero y no como un componente aislado; se usó un reómetro physical de anton paar con una geometría de cono plato para ver la viscosidad frente a una esfuerzo de corte bajo, típico en la aplicación de las pinturas y así comparar cuál de estas poliacrilamidas hidrófobamente modificadas proporciona la viscosidad necesaria y adecuada en la formulación comercial.

RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF A SODIUM POLYACRYLATE STABILIZED COSMETIC EMULSION

L. Medina-Torres^{1*}, E. E. Herrera-Valencia¹,
N. E. Rocha-Guzmán², F. Calderas¹ J. A., Gallegos-Infante²

^{1*} *Facultad de Química, E, Universidad Nacional Autónoma de México, México., D.F., -
luismt@servidor.unam.mx, sofy_kro@hotmail.com, emilio_ed@hotmail.com, faustocg@correo.unam.mx

² *Departamento de Ing. Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Durango,
Blvd. Felipe Pescador 1830 Ote., 34080 Durango, Dgo., México- jinfante@itdposgrado-bioquimica.com.mx, nuria@itdposgrado-bioquimica.com.mx*

Abstract

An emulsion can be defined as a heterogeneous preparation composed of two immiscible liquids, one of which is distributed uniformly throughout the other in the form of little droplets stabilized by a third component known as emulsifier. The creation of an emulsion goes beyond maintaining the oil and aqueous phase together because of the action of an emulsifier. The cosmetic and toiletries are industries where more new products and constant innovation are registered. An example of this constant change is the pass from traditional emulsions to cream-gel formulations in which polymeric emulsifiers are used as thickeners or emulsion stabilizers. In this work, a set of emulsions using sodium polyacrylate as polymeric emulsifier were prepared at different conditions such as pH, temperature and polymer concentration and the effect on the rheological properties of the emulsion was studied. The rheological properties were evaluated using a controlled-stress rheometer model AR2000. According to the analyses of the emulsion stabilized using sodium polyacrylate at a polymer concentration of 1.5% (w/w), the changes of the modulus are more evident compared to the other concentrations evaluated, this was attributed to the formation of a strong polymer network which is more stable to the flow, the nature of this network is for action of pH and temperature. The viscoelastic response of the mixtures increased with the polymer concentration, becoming more resistant to deformation, even at high temperatures. These results help to identify the conditions at which the polymer offers the best advantages in industrial cosmetic applications, which are at pH near to 6.5, 1.5% (w/v) polymer concentration and a temperature of 25°C.

Introduction

An emulsion can be defined as a heterogeneous preparation composed of two immiscible liquids, one of which is distributed uniformly throughout the other in the form of little droplets stabilized by a third component known as emulsifier [1]. The creation of an emulsion goes beyond maintaining the oil and aqueous phase together because of the action of an emulsifier [2]. This is because the functional properties (flow) can result undesirable for the consumer, the product can be too thin, too thick, does not rub in easily, or sometimes it can cause troubles to the operator who has to mix, pump and fill the finished product [2, 3].

The cosmetic and toiletries industry is one of the areas where more new products and constant innovation are registered. This innovation requires a hard work from the research and development laboratories where this new products are generated. An example of this

constant change is the pass from traditional emulsions to cream-gel formulations [1] in which polymeric emulsifiers is used as thickeners or emulsion stabilizers [4]. Cosmetic emulsions exist today in many forms for the widest variety of applications, including face and hand creams for normal, dry or oily skin, body milks and lotions, and even sun products. Keeping track of them all is not always easy despite product names or parts of them (e.g. hand or face cream) that clearly indicate their use and properties. Creams can in turn be sub-classified by the emulsion type. In lipophilic creams water is the dispersed and oil the continuous phase. This type of emulsion is abbreviated as W/O. Conversely; hydrophilic creams have oil as the dispersed and water as the continuous phase and are called O/W type emulsions. Amphiphilic creams have both lipophilic and hydrophilic properties. Rheological measurements will be presented that can be used to characterize cosmetic products such as creams, lotions and gels. These are plastic materials characterized by non-Newtonian flow behavior. The onset of flow is product specific and differs significantly for lotions and creams. On the basis of the critical shear stress at the yield point, the emulsion type can be determined for creams as well as lotions. The onset of flow of W/O emulsions is observed at a considerably lower shear stress than with an O/W emulsion. Gels do not have a characteristic yield point but can be distinguished by a critical shear rate. Cosmetic cleansing products containing surfactants are characterized by Newtonian flow behavior. In this product group no recovery takes place after shearing. When subjected to periodic, usually sinusoidal deformation, hydrogels show typical polymer characteristics. At low frequencies they behave like a fluid and at high frequencies like elastic solid. Modern emulsifiers [19] are mainly surfactant additives that reduce surface tension. The polyacrilates is an emulsifier. The emulsifiers are employed on different emulsions structures can be achieved depending on the emulsifiers used and their concentration. Consequently, a variety of applications are possible. A bar of ordinary soap consists almost entirely of a pure emulsifier that can absorb fats when combined with water. Consequently, ordinary soap is used to cleanse the skin, i.e. to remove fatty impurities, but also excess sebum. However, the same emulsifier can be mixed with emollient oils, water and water-soluble skincare substances to make oil-in-water (O/W) creams. These skincare creams have long been known as stearate creams and today are occasionally still found in the skin protection sector, for example as products with a high content of free stearic acid. Mainly pure synthetic emulsifiers that offer several advantages in terms of their performance characteristics have replaced this emulsifier. The primary field of interest are the area of flow and flow properties. The flow is the continuous deformation of a material when a force is applied. The response of a material to a certain deformation and the mathematical and scientific description, explanation and measurement of this response comprise the field of rheology. This work focuses on the application of rheological measurements to cosmetic emulsion and the correlation of these results with data from other tests. This study analyzes the linear viscoelastic properties, the behavior was reproduced by using the multi-modal Maxwell model expressed in terms of elastic G' and viscous G'' moduli properties studying the effect of different parameters such as pH, temperature and polymer concentration on the rheological properties of the emulsion.

Results and Discussion

1. Steady-shear flow measurements

In Figures 1 to 3 the viscosity profiles [η vs $\dot{\gamma}$] of the studied emulsion are shown. The power law model was used in the evaluation of rheological properties. Experimental results adequately adjusted using the power law or Ostwald model, which is described by equation 1[3]:

Where, K is the flow consistency index ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$) and n is the flow behaviour index. The parameters n and k are obtained by a linear regression analysis.

Concentration effect

The behaviour of all the samples is a shear thinning non Newtonian fluid ($n < 1$), in other words, the viscosity decreases as the shear rate increases. This behaviour is the result from the effect of the orientation of the polymer chains present in the resultant direction of the flow induced by the shear rate, showing less interaction with the adjacent chains and in consequence diminishing the viscosity. In Figure 1, the effect of the polymer concentration can be appreciated, in which all conditions have a non Newtonian shear thinning flow ($n < 1$).

Figure 1. Effect of polymer concentration on the steady-shear viscosity of emulsion maintaining pH =6.5 and temperature 25°C

Temperature effect

In Figure 2, it can be noted that the temperature is not a factor that generates macrostructural changes in the flow behaviour of the polymer. Flow index for different temperatures remain constant (all curves are parallel), which means that this material is stable to temperature in the conditions, studied.

Figure 2. Effect of temperature on the steady-shear viscosity of 2.0% polymer emulsions maintaining pH=6.5

pH effect

Figure 3 shows the viscosity profiles of emulsions with 2.0% sodium polyacrilate at 25°C. It demonstrates that the polymer has a pseudoplastic behaviour at pH 6.5 and 9.0. However, that does not occur when the pH of the formulation is 4.0, viscosity is greatly reduced the same as the flow consistency ($n=7$). The decrease on pH causes a loss of structure in the emulsion. The impact of pH is lower than the polymer concentration is increased, due to the formation of a more stable network.

Figure 3. Effect of pH on the steady-shear viscosity of 2.0% polymer emulsion maintaining temperature 25°C

2. Steady oscillatory flow measurements

The lineal viscoelastic response characterisation is given in terms storage (G') and loss (G'') modules as frequency functions.

Concentration effect

Figure 4 shows the oscillatory flow curves as a function of polymer concentration maintaining pH=6.5 and temperature 25°C. As it can be observed, similar viscoelastic behaviours were found for emulsions with 1.5% and 2.0% polymer content, distinct from the emulsions with 1.0% polymer. When polymer concentration arises, the distance between G' and G'' becomes shorter and more stable (G' almost overlap for polymer content of 1.5 and 2 %).

Figure 4. Frequency dependence of the storage module G' and loss module G'' for different concentrations of polymer maintaining pH=6.5 and temperature of 25°C.

Temperature effect

Regarding the influence of temperature on the viscoelastic properties, Figure 5 is a clear example, which shows that the emulsions are temperature independent because the modulus values are nearly the same. In all pH ranges and all polymer concentrations studied the tendency was same (data not shown). When temperature increases the viscous character dominates over the elastic one.

Figure 5. Frequency dependence of the storage module G' and loss module G'' for different temperatures maintaining 2.0% polymer concentration and pH= 6.5

pH effect

The effect of pH on the polymer is shown in figure 6 where it can be observed that for pH 6.5 and 9.0 the storage module (G') and the loss module (G'') are very similar, having a bigger influence of the elastic component over the viscous component ($G' > G''$). This behaviour does not hold for the emulsions of pH 4.0, which not only have lower values in their mechanic response (G' and G'') but they also show that the viscous modulus dominates over the elastic modulus ($G'' > G'$), this is an indication that there is a critical pH value below which a network structure is not well formed, this is consistent with steady-shear viscosity results.

Figure 6. Frequency dependence of the storage module G' and loss module G'' for different pH values maintaining 2.0% polymer concentration temperature 25°C.

The different rheological behaviors observed are possibly the results of diverse structural arrangements that are induced by the well-versed conditions, which are finally, are translated in mechanical different properties (G' and G''). Experimental results and modeling are used to explain the rheological behavior of the investigated samples.

3. Models

3.1 Multi modal BMP constitutive equation

The equations of the multi-model are written here in terms of a stress superposition, according to:

(2)

(3)

(4)

(5)

Where, σ and $\dot{\gamma}$ the stress and rate of deformation tensors, respectively; $\overset{\circ}{\sigma}$ denotes the upper-convected derivative of the stress tensor. In equation (3) the ratio between the viscosity to low shear rate and the elastic modulus can be interpreted as a Maxwell relation which each representative mode, i.e. λ_i . Equation (4) quantified the changes of the structure due to the relaxation and destruction processes by flow. In equation (4) λ_i can be a structural relaxation time in the system, which can be interpreted as the time in which the system recovers after a period of deformation by flow. The second parameter is λ_i which a product between the kinetic and structural processes in the system for each mode. And the last parameter λ_i can be considered as a measure of the structure and the system by flow (shear-thinning and shear thickening process).

3.2. Lineal viscoelasticity regime

3.2.1 Multi-Modal Maxwell Equation (Viscoelastic first model)

In the case, when the system has a constant structure, the structure parameter and the dimensionless number goes to the unit, i.e., $\lambda_i = 1$, the multimodal version of the BMP (Bautista-Manero-Puig) model reduces to the multimodal version of the codeformational Maxwell equation.

(6)

(7)

In the lineal viscoelastic regime, equations (6-7) reduce to the Maxwell model, and the well-known storage and loss modules of the Maxwell Model:

(8)

(9)

G_{0i} and, λ_i represent characteristic values of moduli and the corresponding relaxation time, respectively. The parameters G_{0i} and λ_i of each sample were calculated using nonlinear regression data of the corresponding oscillatory flow curves $G'(\omega)$ and $G''(\omega)$. It is important to mention, that the multi-modal BMP was selected for this study due to its capacity of predict in different flow situations as well as for their simplicity as compared to more complex models which have been used to model other complex system.

In Table 1 are marked with an asterisk the values of the modules G' and G'' and the characteristic time corresponding to the condition $G' = G''$ of the samples calculated with the model Maxwell multimodal. The table shows that the number of pairs G_i and λ_i that were necessary to reproduce the experimental data increased by adding polymer and with increasing degree of concentrations of the emulsion, the results of the model shown in the Figures 7 and 8.

Table 1. Characteristic time

Figure 7. Frequency dependence of the storage module G' and loss module G'' maintaining at 2.0% polymer concentration, temperature 25°C and pH 6.5 constant.

Figure 8. Frequency dependence of the storage module G' and loss module G'' maintaining at 2.0% polymer concentration, temperature 25°C and pH 4.2 constant.

The employed of the uni-modal version of the BMP model is used in different structural complex liquid such as: (i) worm-like micellar solutions, (ii) dispersions of lamellar liquid crystals, (iii) associative polymers, (iv) bentonite suspensions, (v) polymer like micellar solutions and (vi) nanocompounds. Finally, the model reproducing the complete flow curve for a shear thinning and shear-thickening fluid, i.e. Newtonian plateau at low and high shear rate, and the intermediate power law region for viscosity, non-vanishing normal- stress difference; it also gives a reasonable description of the elongational and complex viscosity with finite asymptotic value and monoexponential relaxation stress relaxation and start-up curves, thixotropy and shear banding. Furthermore all five parameter in a single-node model, are related to the fluid properties and can be estimated from rheological experiments in steady and unsteady state. Other models need extra rheological information, i.e. they need chemistry and physics and, in some case statistical information, (e.g. surface tension between phases, volume fraction of the disperse phase, geometrical properties, etc), in order to describe the mechanical response of the emulations in terms of the elementary physical properties (Figure 7 and 8). Furthermore, some integral constitutive equation needs the spectrum of the relaxations times in the system (distribution function) so, the mathematical problem becomes more complicated. Finally, it is the desire of the authors to study the emulations at different conditions by using a simple model to understand the effect of the polymer dispersion and content in the matrix.

Conclusions

For a polymer concentration of 2.0% (w/w), the mechanic changes are more evident (highest steady-shear viscosity and moduli) as compared with the other concentrations

evaluated, because of the formation of a polymer network more stable to the flow, the nature of this network is pH and temperature dependent. The viscoelastic response of the studied mixtures increases as the polymer concentration rises, becoming more resistant to deformation, even at high temperatures. The pH is a determining factor in the rheological behaviour of the emulsions that contain sodium polyacrylate as polymeric emulsifier, this is because the rheological properties suffered evident changes related to the stability of the network formed by the polymer, for example the dominance of the viscous component over the elastic ($G'' > G'$) even at high polymer concentrations (2.0%) and low temperatures (45°C). Critical pH content is needed to attain this stable network; below this critical pH network formation is not complete. These results help to identify the conditions in which the polymer offers the best advantages in industrial applications; they are achieved maintaining a pH near to 6.5-polymer concentration of 2% and a temperature of 25°C.

References

- 1Encyclopedia of Pharmaceutical Technology, Edited by James Swarbrick & James C. Boylan, 2nd edition, New York, Vol 2, (2002).
- 2Cosmetic Science and Technology Series, Rheological Properties of cosmetics and toiletries, Edited by Dennis Laba, Marcel Dekker Inc., N.Y., Vol. 13, (1993)
- 3Bird R B. "Chapter 4. Dynamics of polymeric liquids". Fluid Mechanics. John Wiley & Sons, New York, Vol. 1, (1972).
- 4Medina Torres Luis, Tesis de Doctorado. Estudio reológico del mucílago de nopal y su efecto sinérgico con otros hidrocoloides de uso alimenticio, México, UNAM, Facultad de química, (2005)

**SYNTHESIS OF N-BUTYL ACRYLATE-C-VINYLAMINE COPOLYMERS
FROM N-BUTYL
ACRYLATE-C-N-VINYLFORMAMIDE PREPARED BY EMULSION
POLYMERIZATION.
PART I: COLLOIDAL STABILITY STUDY**

Jesus G. Mendoza-Payan, Claudia Hernandez-Escobar and Alfredo Marquez-Lucero

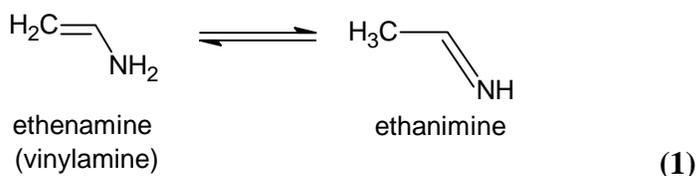
Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), CONACYT, Miguel Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, Chih. CP 31109.

Emails: guerrero.mendoza@gmail.com, claudia.hernandez@cimav.edu.mx, alfredo.marquez@cimav.edu.mx

Abstract: A synthesis method of n-butyl acrylate-c-vinylamine copolymers from n-butyl acrylate-c-N-vinylformamide copolymer (as a precursor) prepared by emulsion polymerization is introduced in this work. Precursor latexes with different content of n-vinylformamide comonomer were prepared by emulsion polymerization employing electrosteric and electrostatic colloidal stabilization techniques. The influence of both types of stabilization techniques, and n-vinylformamide content, on colloidal stability was evaluated by means of turbidimetry measurements. The critical coagulation concentrations of latexes (CCC) were carefully measured, and the interval of CCC values was found, which permits to carry out alkali hydrolysis on the n-vinylformamide copolymer latexes without coagulation. Also, the latex particle constitutive parameters such as diffuse potential and Hamaker constant were assessed. The synthesis process was validated by composition evaluation of produced copolymers employing: potentiometry, redox titrations, gravimetric analysis and FTIR.

Introduction: Butyl acrylate-c-vinylamine elastomeric copolymers, P(BuA-c-VAm), are amphiphilic materials with high processability, which becomes polymer electrolytes in contact with water due to large polarity of amine group [1]. Those characteristics make them very interesting materials for the design of water sensors, humidity sensitive devices, etc. Indeed, these materials present a water absorption capability without covalent crosslinking due to hydrophobic interactions between n-butyl acrylate units along the copolymer chains, which favors easy processing; i.e., by extrusion or injection molding at low temperatures without the use of plasticizer agents. Also, they can be integrated into electrical systems to monitoring water leaks, humidity level, etc.

For the synthesis of those copolymers, first of all it is important to note that them cannot be directly generated by radical chain polymerization of vinylamine monomer and n-butyl acrylate, because the first one undergoes to enamine-imine tautomerization, as depicted in Equation 1, which subsequently produces ethyl imine product which is a very stable substance [2, 3].



Fortunately, the vinylamine unit in polymer structures may be generated by hydrolysis of monomeric precursor units such as: n-vinylformamide, n-vinylacetamide or n-vinyl-

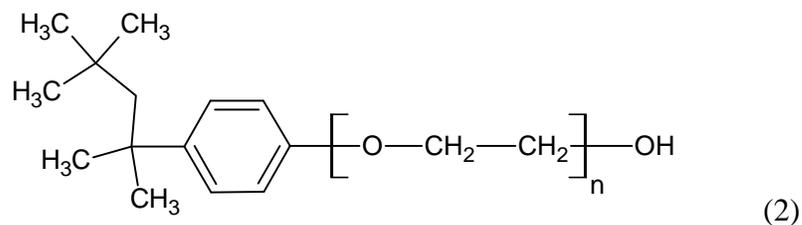
tertbutyl carbamate [2 - 5]. Indeed, a large number of hydrophilic copolymers are synthesized by aqueous solution polymerization, and hydrolysis process is carried out to obtain specific copolymers without diffusion problems.

In this work, the synthesis methodology for preparing P(BuA-c-VAm) via hydrolysis of P(BuA-c-VFAM) copolymer precursors produced by emulsion polymerization is introduced. Emulsion polymerization is widely employed in industrial polymer synthesis due to its low cost and low environmental impact. The hydrolysis of P(BuA-c-VFAM) latexes may be done employing a strong acid (i.e. hydrochloric acid) or an alkali hydroxide (i.e. sodium hydroxide). Nonetheless, P(BuA-c-VFAM) latexes are colloidal dispersed medium to which alkalis or acids presence reduces its colloidal stability by effect of an increment on ionic force in the aqueous phase, producing coagulation of colloidal polymer particles [6] and therefore stopping the hydrolysis reaction. This is aggravated by the fact that for hydrolysis reaction, large concentration of hydrolysis agent is necessary to attain large conversion degree and acceptable rate reaction. Therefore the hydrolysis process must be carefully designed to be carried out without producing instabilities that can lead to latex particles coagulation. In recent reports, procedures to increase colloidal stability for polymeric latexes have been proposed, commonly describing techniques of electrostatic and electrosteric stabilization. However, few reports have been published on colloidal stability of amphiphilic copolymer latexes, and none for this specific system. In this work, we study the colloidal stability of P(BuA-c-VFAM) latexes sustained by electrostatic and electrosteric stabilization, employing an anionic surfactant and anionic/non ionic surfactant mixture, respectively [6], in order to find the colloidal stability conditions that permits to enlarge the hydrolysis agent concentration interval without coagulation.

To measure the colloidal stability level, the critical coagulation concentration (CCC), defined as the electrolyte concentration after which latex coagulation occurs [6], has been used as an indicator that identifies the interval of hydrolysis agent concentration where hydrolysis process may be realized successfully without latex particles coagulation.

Moreover, diffusion potential and Hamaker constant, constitutive parameters from colloidal polymer particles were determined according to (DLVO) theory [6–8] to elucidate the effect of n-vinylformamide comonomer and non ionic surfactant structure on colloidal stability.

Experimental. The reagents used in experimentation were: Butyl acrylate and N-vinylformamide monomers, both monomers were distilled under vacuum at 80 °C before polymerization. Ammonium peroxydisulfate employed as thermal initiator was recrystallized from methanol. Lauryl ether sodium sulfate, Triton X-165 and Triton X-305 (all delivered by Aldrich Co.) were used as surfactants and used as received. The general structure of the Triton® series surfactants is described by Equation 2:



Where, “n” is the ethylene oxide units number into surfactant structure.

Three different colloidal systems were studied. The colloidal system A is the reference system whose colloidal stability is based on an anionic surfactant (sodium lauryl ether sulfate, SLES) which provides an electrostatic stabilization mechanism. The colloidal systems B and C are stabilized by electrostatic and electrosteric mechanisms, by employing a mixture of anionic and non ionic surfactants. System B include lauryl ether sodium sulfate and a nonionic surfactant, Triton X-165, likewise System C, include lauryl ether sodium sulfate and a nonionic surfactant Triton X-305.

Results: The FTIR spectrum of a representative P(BuA-c-VFam) is depicted in Figure 1.a. The following signals can be distinguished. At 1157 and 1731 cm^{-1} the peaks corresponding to C-O and C=O bonds of the ester groups appear respectively. The peaks at 1448 and the small one at 1685 cm^{-1} corresponding to the C-N and C=O bonds of the amide groups respectively are visible. Between the 3300 to 3400 cm^{-1} region a weak peak corresponding to the stretching of N-H bond is observed. It is worth saying that usually a sharp signal indicates the presence of N-H bonds of an amide group; however, as in the present case, this bond is part of a secondary amide where the vibration is mitigated. In general all the FTIR spectra presented the same signals, independently of the monomer relationship. Based on this analysis, it is considered that the copolymer was successfully synthesized. On the other hand, Figure 1.b depicts the FTIR spectrum of the alkali hydrolysis product of the P(BuA-c-VFam). The following peaks were considered the most representative: the signal at 1356 cm^{-1} corresponds to stretch vibrations of C-N bonds, and the signals at 577 and 3331 cm^{-1} correspond to scissoring and stretching vibrations of N-H. This group of signals demonstrates that P(BuA-c-VAm) was effectively synthesized.

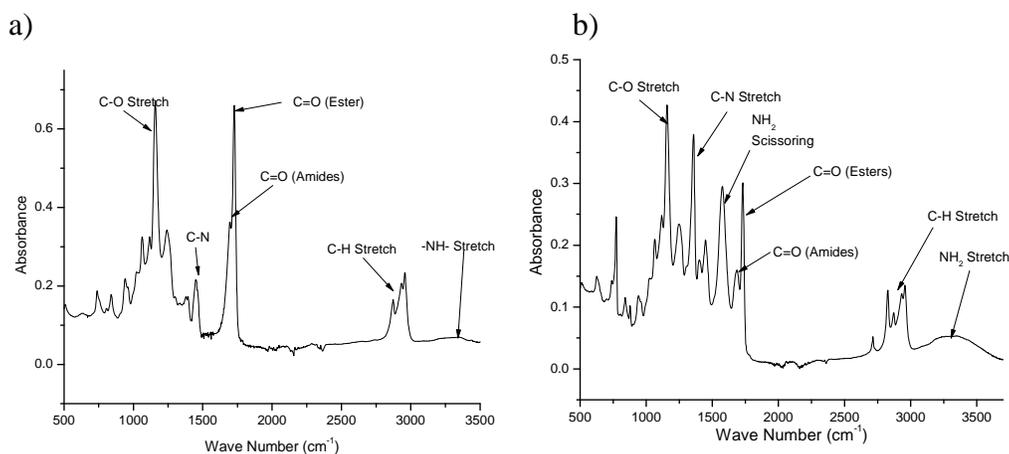


Figure 1. a) FTIR analysis for BuA-c-VFam copolymer synthesized by emulsion copolymerization. b) FTIR analysis for BuA-c-VAm copolymer synthesized by hydrolysis of BuA-c-VFam copolymer.

The colloidal stability curves for P(BuA-c-VFam) latex (CCC vs NaOH content) are shown in Figure 2.

Figure 2.a illustrates the stability curves for P(BuA-c-VFam) with a N-vinylformamide comonomer content of 10% mol, where high CCC values were obtained for all colloidal systems. The systems B and C stabilized with non ionic surfactants having

CCC values lower than A which is stabilized only with anionic surfactant (SLES). This behavior indicates that colloidal stability of P(BuA-c-VFAM) latexes depends on the N-vinylformamide content, and that when it content is low the presence of non ionic surfactants reduces the CCC. Figure 2.b depicts stability curves for P(BuA-c-VFAM) latexes containing an N-vinylformamide molar fraction close to 30%, where system A (stabilized with SLES) and B (stabilized with SLES and Triton X-165) have the same CCC value, On the other hand, a maximum value on CCC is obtained by system C which is stabilized with the LESS / Triton X-305 mixture. This result indicates an effect of the hydrophilic chain length, “n”, of the non ionic surfactant on colloidal stability. Figure 3.b shows the stability curves for P(BuA-c-VFAM) latexes containing an N-vinylformamide molar fraction close to 50%. System A which is stabilized just by ionic surfactant (sodium lauryl ether sulphate, SLES) is highly instable having a CCC close to 0.30 M. However, the systems B and C increase clearly their CCC showing CCC values of 0.60 and 0.80 M, respectively. The greater colloidal stability for B and C systems over the A system is attributed to electrosteric stabilization.

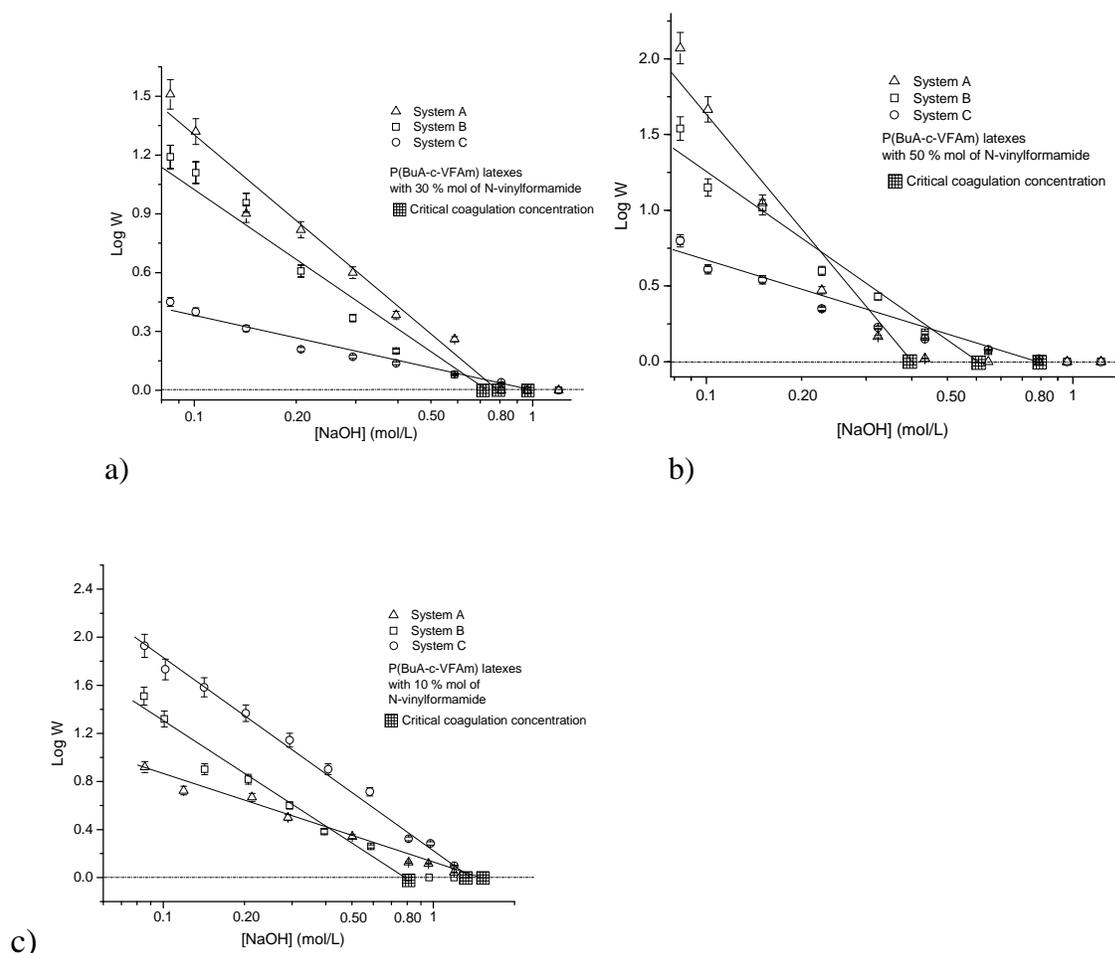


Figure 2. a) Colloidal stability curves expressed as a function of Fuchs ratio versus sodium hydroxide concentration for poly (BuA-c-VFAM) latexes with N-vinylformamide content close to 50% mol. b) for poly (AB-c-VFAM) latexes with N-vinylformamide content close to 30% mol. c) for P(AB-c-VFAM) latexes with N-vinylformamide content close to 10% mol.

According to results reported in Figure 2, the following observations can be summarized: i) The N-vinylformamide comonomer content in latexes have a notable effect on its colloidal stability. Latexes with high N-vinylformamide content present low values in CCC, in contrast, latexes with low N-vinylformamide amounts permit obtaining colloidal systems with relatively high values of CCC. ii) The ethylene oxide chain length, "n", of the non ionic surfactant has an effect on the CCC, when $n = 30$ (system C) commonly the CCC improves, reaching values higher than system B where $n = 16$. iii). The slope in the linear section of the stability curves changes when the molecular structure of surfactant is modified. This effect indicates a change in the balance of the attraction and repulsion forces due to surfactant packing on the particles surface. iv) For large N-vinylformamide contents (system B and C), an increase in CCC is observed when non ionic surfactant is added, this phenomena is attributed to electrosteric stabilization. v) In contrast, for systems with low N-vinylformamide content stabilized with anionic/non ionic surfactant mixture, the presence of non ionic surfactants notably reduces CCC and latexes with better colloidal stability are obtained using only anionic surfactants (SLES). Thus, latexes with high N-vinylformamide content are primarily stabilized by steric stabilization mechanisms, and latexes with low N-vinylformamide content are primarily stabilized by electrostatic stabilization ones.

Conclusion: The synthesis of poly (BuA-c-VAm) was carried out employing the proposed synthesis path. The Fuchs analysis shown that latexes with high content of N-vinylformamide units prepared employing non ionic surfactants with large ethylene oxide chains notably reduce the Hamaker constant value, increasing the colloidal stability. However, poly (BuA-c-VAm) with low N-vinylformamide content shows low CCC values when it are stabilized with non ionic surfactants.

Finally, in accordance with composition analysis and FTIR, the latexes of poly(BuA-c-VAm) are successfully obtained, an its application to sensors design and civil engineering applications will revised in future investigations realized by our group.

References:

1. G. Casalbore – Miceli; M.J. Yang; A. Zanelli; A. Martelli; S. Chen; N. Camaioni; *Sensors and Actuators B*, 2006, *114*, 584 – 590,.
2. L. Gu; S. Zhu; A. N. Hrymak; R. H. Pelton, *Polymer*, 2001, *42*, 3077-3086,.
3. H. Tbal; J. Morcellet; M. Delporte; M. Morcellet; *European Polymer Journal*, 1989, *25*, 331-340,.
4. P. Shu; K. D. Schmitt, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, *110*, 273-285.
5. R.I. Gruz; T.Yu. Verkhoglyadova; Ye.F. Panarin; S.N. Ushakov, *Polymer Science U.S.S.R.*, 1971, *13*, 736-744,.
6. R. Hidalgo; A.Martín; A. Fernandez; D. Bastos; F. Martinez; F.J. de las Nieves, *Advances in colloid and interface science*, 1996, *67*, 1 – 118,.

EFECTO DE LA PRESENCIA DE SALES EN LA FORMACIÓN Y COAGULACIÓN DE PARTÍCULAS EN POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.

E. López¹, S. Carro¹

¹Universidad Autónoma de Tlaxcala, Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología. Calzada Apizaquito s/n. Apizaco, Tlaxcala. C.P. 90300 – elvira_azul06@hotmail.com, shir_cs@hotmail.com.

Se sabe que la presencia de sales en los sistemas en emulsión afecta la estabilidad coloidal de los mismos, sin embargo, el empleo de reguladores de pH es indefinido, por lo que es probable que existan variaciones en los resultados que agregan dichas sales. En este trabajo se llevaron a cabo polimerizaciones de estireno variando la concentración de diversas sales como: bicarbonato de sodio (NaHCO₃), bicarbonato de potasio (KHCO₃) y cloruro de sodio (NaCl), con la finalidad de analizar su efecto en la formación de partículas. También se varió la concentración del emulsificante, debido a que este factor tiene influencia en la estabilidad del sistema.

Se encontraron caídas en la velocidad de polimerización (R_p), las cuales coinciden con la disminución en el número de partículas (N_p), indicando presencia de coagulación. Su magnitud varía según el tipo de sal y su concentración. Se observó también que la presencia de estas sales no tiene efecto alguno en la formación de partículas, excepto para el KHCO₃. Este resultado se atribuye a una probable asociación del iniciador con dicha sal, la cual causa aceleración en su descomposición generando un mayor número de radicales.

Al disminuir la concentración del emulsificante, el efecto de la presencia de sales es más notorio, manifestándose como caídas más marcadas en la R_p y N_p . Estos resultados sugieren que el empleo de sales en sistemas en emulsión podría tener efecto en la cinética de polimerización.

Introducción

La mayoría de los estudios cinéticos sobre polimerización en emulsión son llevados a cabo a nivel laboratorio bajo condiciones extremadamente limpias. Sin embargo, a nivel industrial, resulta impráctico y costoso purificar los reactivos empleados. Por ello se han llevado a cabo diversas investigaciones acerca de las impurezas que afectan la cinética de la polimerización en emulsión.

Nomura y col. ^[1], encontraron que, en presencia de oxígeno disminuye la velocidad de polimerización cuando la velocidad de agitación incrementa. Vega y col. ^[2] notaron que la presencia de cantidades variables de O₂ deforman el perfil de conversión en la copolimerización en emulsión de acrilonitrilo y butadieno.

Mikio y col. ^[3] investigaron la cinética de polimerización en emulsión en presencia de sulfato de bario. El experimento fue llevado a cabo para un sistema K₂S₂O₈-H₂O-metacrilato de metilo, en éste se muestra un incremento en la concentración de iniciador en los intervalos I y II y un incremento en la velocidad de polimerización.

Brouwer ^[4] estudió el efecto de una sal (cloruro de sodio) sobre el número de partículas. El encontró que el tamaño de las partículas disminuye al aumentar las concentraciones de sal. van Berkel y col. ^[5] efectuaron un estudio dirigido a comprender el efecto de los diferentes componentes de la polimerización en emulsión en la descomposición de iniciador, resultando que la presencia del monómero y trazas metálicas realzan la disociación del iniciador.

Recientemente, Vázquez y Carro ^[6] analizaron la descomposición de sulfato de potasio en presencia de sales (bicarbonato de sodio, uno de los reguladores de pH más empleados en emulsión¹ y cloruro de sodio) empleando yodometría; sus resultados mostraron una dependencia de la constante cinética de disociación en el pH, el cual varía con el tipo de sal adicionada.

Como se puede ver el proceso de polimerización en emulsión es muy sensitivo a los efectos del solvente, incluyendo cambios en el pH, implicando que la presencia de buffers o sales podría tener también efecto en la formación de radicales derivados del iniciador y, por lo tanto, en la velocidad de polimerización. Por otra parte, el efecto de la presencia de sales en sistemas en emulsión ha sido escasamente investigado, por ello se llevo a cabo un estudio sistemático que ayudará a comprender la variación de los diferentes parámetros involucrados en la cinética de polimerización, tales como la formación y coagulación de partículas, cuando se tienen sales en dichos sistemas

Sección Experimental.

Se realizaron polimerizaciones en emulsión de manera convencional a 50 ° C y 300 rpm, utilizando dodecil sulfato de sodio (SDS, Fluka, ≥99.0%) como emulsificante (S₀) y Persulfato de Potasio (KPS, Aldrich) como iniciador (I₀). Se utilizó agua destilada desionizada para las polimerizaciones y como monómero (M₀), estireno destilado (Aldrich). Todas las polimerizaciones se efectuaron a las mismas concentraciones iniciales de I₀ y M₀ fueron 1.25 y 500 g/L de agua respectivamente. Se realizaron diversos experimentos variando únicamente concentración de sal y emulsificante (Tabla 1); se emplearon las siguientes sales: Bicarbonato de sodio (NaHCO₃), Bicarbonato de potasio (KHCO₃) y Cloruro de Sodio (NaCl).

Tabla 1. Concentraciones empleadas

Sistema 1	Alta [Sal] (g/L)	Baja [Sal] (g/L)	Alta [S₀] (g/L)
NaHCO ₃	0.666	0.222	25
KHCO ₃	0.666	-	25
Sistema 2	Alta [Sal] (g/L)	Baja [Sal] (g/L)	Baja [S₀] (g/L)
NaHCO ₃	0.666	-	6.5
KHCO ₃	0.666	-	6.5
NaCl	0.666	-	6.5

El seguimiento de la conversión y velocidad de polimerización se realizó mediante la técnica de gravimetría.

Las mediciones de tamaño de partícula se llevaron a cabo en un equipo de dispersión de luz dinámica (DLS) en un equipo Malven NanoS-90, equipado con láser de argón y longitud de onda 633 nm.

¹ Algunos monómeros son sensibles a cambios en el pH, presentan reactividades o propiedades diferentes, razón por la cual se agregan reguladores.

Resultados y Discusión

En la figura 1, se muestran las curvas de Conversión X , (a) y R_p (b) a diferentes concentraciones de sal, empleando una concentración alta de emulsificante (25g/L). Como se puede observar, la presencia de sales tiene un efecto poco significativo a tiempos cortos durante la evolución de la conversión (X), lo cual podría indicar que al inicio de la polimerización la formación de partículas no se ve afectada; sin embargo, conforme avanza la polimerización, X es ligeramente más rápida al agregar sales a alta concentración.

En cuanto a la R_p (Figura 1-b) para todas las polimerizaciones se observa la presencia de caídas, mayormente marcadas al utilizar el NaHCO_3 , y conforme aumenta la concentración de dicha sal. Al utilizar KCHO_3 se presenta una caída, pero es poco notoria. Éstas se han observado en otros sistemas, y han sido atribuidas a coagulación de partículas [7]. De esta manera, se cree que existe una mayor coagulación de partículas para las polimerizaciones realizadas con NaHCO_3 .

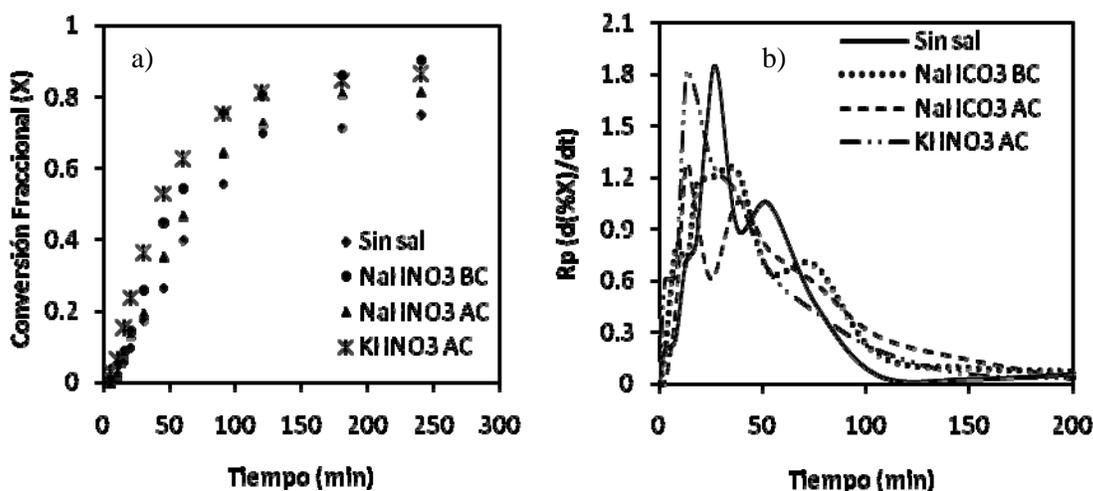


Figura 1. Comparación de a) Conversión v.s. tiempo a 300 rpm y b) la evolución de la velocidad de polimerización (R_p) a diferentes concentraciones de sal y alta concentración de emulsificante

En cuanto al número de partículas (Figura 2), se puede ver que, efectivamente, como se mencionó, la presencia de sales no afecta la formación de partículas (Intervalo I, $X \sim 0-0.13$), ya que el valor de N_p es prácticamente el mismo.

Sin embargo, es claro que durante los intervalos II ($X \sim 0.13-0.43$) y III N_p varía; lo que podría atribuirse, principalmente, como ya se discutió anteriormente, a que existe coagulación de partículas. Como se puede observar, la polimerización sin sal contiene un mayor valor para N_p que las que contienen sal, no obstante, no se observa una clara disminución en este parámetro como se esperaría, de acuerdo a la evolución de la R_p , indicando así que no hay coagulación de partículas. Por otra parte, una observación interesante es que pareciera existir formación de partículas durante los intervalos II y III para todas las polimerizaciones, sin embargo, se ha comprobado que esto es un efecto causado por la capacidad de resolución de la técnica empleada. En este sentido, se tiene un aparente incremento en N_p cuando las partículas pequeñas, las más vulnerables a coagulación, alcanzan un tamaño lo suficientemente alto para ser detectadas. [8]

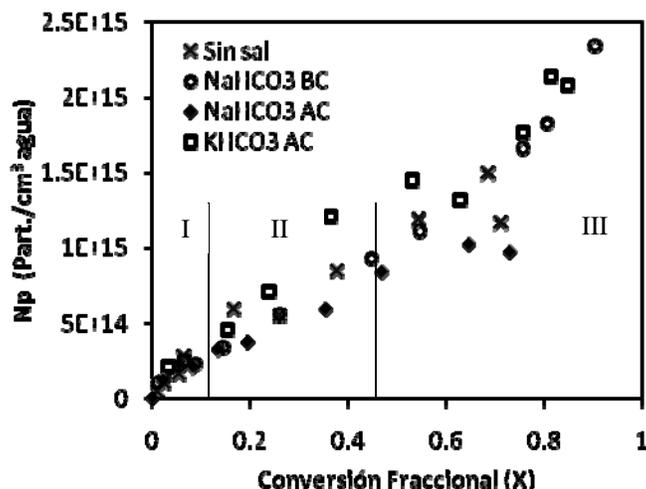


Figura 2. Comportamiento del número de partículas v.s. conversión, obtenidas mediante DLS. (Alta concentración de emulsificante)

El efecto de la presencia de sales no parece ser significativo, probablemente porque la concentración del emulsificante es lo suficientemente alta como para mantener la estabilidad en el sistema. Por ello se llevaron a cabo polimerizaciones a baja concentración de emulsificante (6.5 g/L).

En la figura 3, para la evolución de la conversión (a) y R_p (b), se observa que la reacción se acelera al agregar sal, como sucede al utilizar alta concentración de emulsificante. Asimismo, para la R_p (figura 3-b) se observa la presencia de caídas para todas las polimerizaciones, las cuales a su vez, coinciden con las presentadas en la N_p (Figura 4).

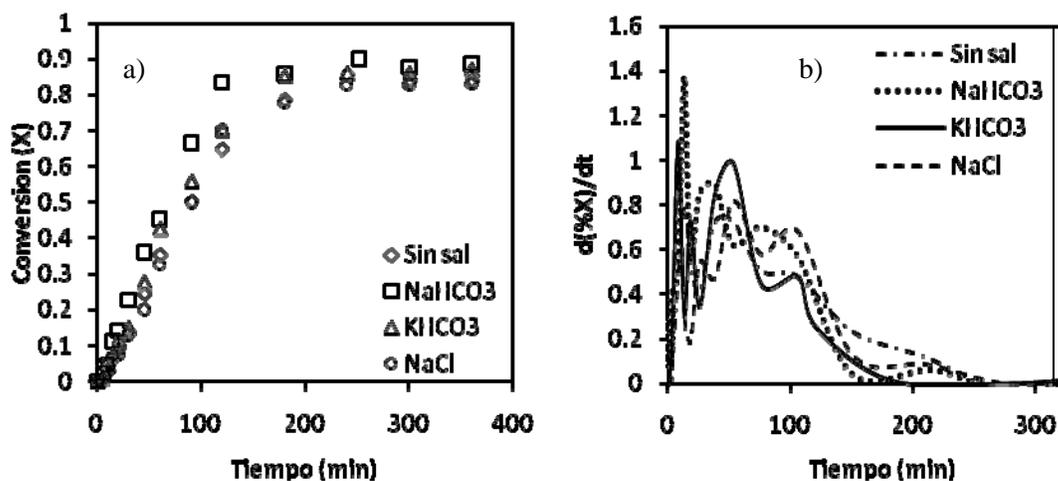
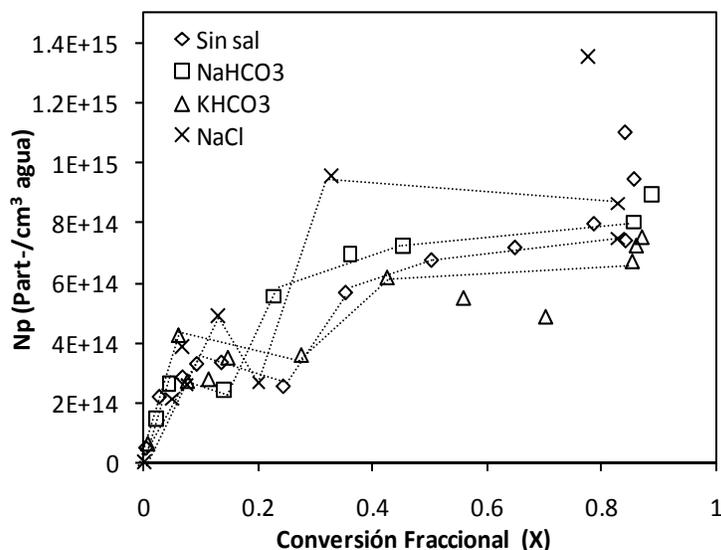


Figura 3. Comparación de a) Conversión v.s. tiempo a 300 rpm y b) Evolución de la velocidad de polimerización (R_p) a diferentes concentraciones de sal y baja concentración de emulsificante



Es claro que la coagulación de partículas es más notoria para estas polimerizaciones, debido a que se redujo la concentración de emulsificante, lo cual sustenta la hipótesis que a alta concentración de emulsificante se mantiene estable al sistema, lo que no permite ver claramente el efecto que tiene la sal sobre el mismo. Nótese nuevamente que la presencia de sales no afecta la formación de partículas.

Figura4. Comportamiento del número de partículas v.s. conversión, obtenidas mediante DLS.(Baja concentración de emulsificante)

Conclusiones

Se detectaron caídas en la R_p que se presentan a la misma conversión en la cual existe disminución en el número de partículas, siendo éstas más notorias al aumentar la concentración de sal y disminuir la concentración de emulsificante. También se observó que al agregar una sal en sistemas en emulsión se acelera la conversión una vez que se ha presentado la coagulación de partículas, ya que N_p inicial es prácticamente el mismo sin importar la cantidad de sal agregada.

Estos resultados indican que la presencia de sales, aún en baja cantidad, afecta la estabilidad del sistema, no así la formación de partículas. Por lo tanto, aquellos trabajos que consideren en sus formulaciones la adición de un buffer deberán presentar con cautela sus conclusiones.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Programa de Mejoramiento al Profesorado (PROMEP) el financiamiento del proyecto UATLX-PTC-092.

Referencias

1. M. Nomura; M. Harada; M. Eguchi; W. and S. Nagata. *J Appl. Polym.* 1972, 16, 835.
2. J. Vega; L. Gugliotta; R. Bielsa; M. Brandolini and G. Meira. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 1238.
3. K. Mikio; S. Koichi; A. Kunio and S. Shozaburo. *J. Of Polym. Sci.* 1987, 25, 223.
4. W. Brouwer. *J. Appl. Polym. Sci.* 1989, 38, 1335.
5. K. vanBerkel; G. Rusell and R. Gilbert. *Polymer.* 2006, 47, 4667.
6. M. Vázquez; S. Carro. *Memorias del XXX Encuentro Nacional del AMIDIQ.* 2009.
7. S. Carro. *Tesis Doctoral. Centro de Investigación de Química Aplicada, Coahuila.* 2006.

8. G. Lichti; R. Gilbert; D. Napper. *J. Of Polym. Sci.* 1983, *21*, 269.

"259" SÍNTESIS DE ORGANOGELADORES ALCOXIBENCENO.

Angel Guadalupe Cruz Montelongo, angel.gpe@hotmail.com, ITCM, Mexico; Diana Franco Clemente, dianafranco iq@hotmail.com, ITCM; Elvia Reyes Vázquez, elvia_reyes_vazquez@hotmail.co, ITCM; Ana Beatriz Morales Cepeda, ITCM.

Los geladores son moléculas pequeñas que se autoensamblan en redes 3D a través de interacciones moleculares no covalentes. Una gran diversidad de familias de geladores han sido descubiertos y las propiedades de sus geles han sido investigadas para comprender aspectos estructurales y mecánicos acerca de la formación de las redes. En este trabajo, una serie de derivados alcoxibencenos monosustituidos mostraron ser geladores eficaces en líquidos orgánicos como dietilentriamina y propilencarbonato a bajas concentraciones (3% en peso). Las interacciones moleculares se visualizaron a través de espectroscopía UV-vis y los diagramas de fase establecidos involucrando temperatura y concentración. Los estudios reológicos mostraron la obtención de geles viscoelásticos ($G' > G''$). Estos compuestos formaron geles termoreversibles que no involucran enlaces de hidrógeno y abren aplicaciones potenciales en el área de cosmética y tratamiento de crudo.

ESTUDIO DEL TIEMPO DE REESTRUCTURACIÓN EN POLÍMEROS ASOCIATIVOS POR MEDIO DEL ANÁLISIS DEL PROCESO DE SEDIMENTACIÓN DE ESFERAS.

I. Garduño¹, R. Montiel², O. Manero¹.

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales - Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 70-360 México, D. F., 04510 - igarduno@gmail.com - manero@servidor.unam.mx; ² Área de Polímeros, Depto. de Física, DCBI Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa - luar@xanum.uam.mx

A partir del diseño y construcción de un dispositivo de liberación de dos esferas, se presentan los resultados de los experimentos de sedimentación de esferas consecutivas en intervalos de tiempo cortos en un polímero asociativo tipo HASE para estudiar el efecto de la región de agotamiento. El efecto consiste básicamente en que la esfera desplaza fluido durante su movimiento rompiendo la red polimérica, induciendo una configuración extendida en las cadenas que relajan después de un determinado periodo de tiempo. Los resultados muestran que para números de Weissenberg (We) cercanos a la unidad las esferas se alcanzan sin importar la distancia de separación inicial a la que fueron colocadas. Esto se debe a que la cauda generada por la primera esfera afectó el movimiento de la segunda haciendo que la velocidad de ésta fuera más alta, es decir, el fluido no se reestructuró. Por otro lado, se encontró que si la distancia a la que fueron soltadas las esferas se mantiene constante a lo largo de su movimiento en el tubo, y por tanto su velocidad terminal es de la misma magnitud, entonces la perturbación hecha en el fluido por la primera esfera desapareció y no afectó a la segunda esfera, en otras palabras el fluido se reestructuró.

Introducción

La complejidad en el comportamiento del flujo en sedimentación de esferas, en general se manifiesta con interesantes fenómenos resultado de la viscoelasticidad, de las propiedades de superficie y el tiempo del fluido [1]. El entendimiento de los mecanismos físicos de los diversos fenómenos que se presentan en el flujo de fluidos viscoelásticos es de vital importancia para la predicción y diseño de procesos industriales.

A pesar de que el problema de sedimentación de esferas en diversos fluidos viscoelásticos ha sido estudiado durante más de dos décadas, hay varios fenómenos que no se han estudiado con detalle y que continúan siendo problemas por resolver.

Los experimentos de sedimentación de esferas consecutivas en intervalos de tiempo corto se han realizado para estudiar un fenómeno que actualmente no ha podido ser explicado, conocido como el fenómeno de la región de agotamiento, tal fenómeno consiste en que después de que es lanzada la primera esfera, la segunda cae con una velocidad mayor a la primera y así sucesivamente hasta que se alcanza una asíntota en la velocidad terminal de las esferas liberadas. Lo anterior ha hecho pensar que a medida que se van liberando las esferas, estas desplazan las moléculas de polímero creando un efecto llamado “túnel”, por el cual las esferas subsecuentes alcanzan una velocidad terminal mayor que las anteriores.

Analizando imágenes consecutivas, es posible seguir el movimiento de las esferas en su descenso y así obtener la posición relativa al tubo de sedimentación y el tiempo, con esto es posible calcular la velocidad de sedimentación, observar si existe repulsión, atracción o si no hay cambios en sus posiciones relativas, que se traducen si hay atracción interacción de la cauda con la esfera posterior, cambios en las propiedades extensionales repulsión.

El flujo alrededor de una esfera se compone de un flujo extensional biaxial en la parte frontal de la esfera, seguida de un flujo cortante en la parte ecuatorial de la esfera y, finalmente, de un flujo extensional uniaxial en la parte superior. El flujo en la parte inferior de la esfera es biaxial debido a que a medida que la esfera desciende, forma dos trayectorias extensionales de flujo, mientras que en la parte superior solo se forma una y que corresponde a la cauda en la misma dirección del movimiento de la esfera. La importancia relativa de cada componente de flujo depende del comportamiento reológico del fluido empleado, la velocidad de sedimentación de la esfera y de la relación de diámetros esfera-tubo.

Es por ello que es necesario emplear un modelo matemático que sea capaz de reproducir el comportamiento reológico de estos fluidos en los distintos componentes de flujo que se generan en el proceso de sedimentación de esferas. Para el caso de polímeros asociativos y fluidos micelares, se ha observado que el modelo de Bautista-Manero-Puig reproduce de manera satisfactoria el comportamiento de estos fluidos, tanto en flujo de corte simple como en flujo extensional. De esta forma, teniendo un conocimiento confiable de las propiedades reológicas de los fluidos, es posible explicar los mecanismos físicos que promueven o generan los diversos fenómenos que se presentan en sedimentación de esferas en fluidos viscoelásticos.

El empleo de un polímero asociativo HASE (por sus siglas en inglés, Hydrophobic Alkali-Soluble Emulsion) que dado su comportamiento reológico (es un fluido que comprende una zona Newtoniana y de adelgazamiento en flujo cortante simple y en flujo extensional) lo hace peculiar para el estudio de los diferentes tipos de flujo que se generan, además de que las soluciones resultantes son transparentes haciéndolas óptimas para la determinación por imágenes de partículas.

Sección Experimental

El dispositivo experimental consiste de un cilindro de vidrio 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. Para reducir la distorsión óptica de la imagen, 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 caras que contiene un fluido (H₂O) con un índice de refracción muy similar al del material de construcción del tanque (vidrio).

El liberador de esferas esta colocado en la parte superior del tubo cilíndrico y las esferas son liberadas en el centro del tubo por debajo de la superficie del fluido, para evitar la adhesión de burbujas de aire y de una capa superficial en forma rígida que se forma en la superficie del fluido, se deja que descendan 20 cm antes de que se empiecen a tomar datos.

El fluido se dejó reposar 20 minutos antes de que se realizara cada experimento. Los experimentos fueron grabados con una cámara de alta velocidad Redlake MotionPro X4 a 60 cuadros por segundo las imágenes fueron almacenadas digitalmente en una computadora y analizadas en Matlab con un programa para seguimiento de imágenes consecutivas de las cuales se obtiene la posición de cada esfera y el tiempo para posteriormente calcular la velocidad terminal.

El experimento se llevó a cabo de la siguiente manera: se ajusta la pinza superior a la separación deseada con respecto a los centros de las esferas, se coloca el aparato dentro del tubo y se alinea con ayuda de los niveles colocados en el liberador de esferas. Se colocan las dos esferas con ayuda de una pinza larga delgada, construida con ese propósito, con mucho cuidado para evitar la formación de burbujas. A partir de este momento se deja reposar el fluido por 15 minutos. Pasado ese tiempo se inicia el experimento permitiendo que las esferas descendan 20 cm para que alcancen el estado estacionario e inicia la toma de imágenes. Se obtuvieron imágenes a lo largo de 40 centímetros del tubo, el resto se desprecia para evitar los efectos causados por el fondo del tubo. Al terminar de sedimentar las esferas se cierran las pinzas liberadoras y se coloca un nuevo par de esferas para iniciar nuevamente el reposo y el experimento.

Las primeras pruebas fueron para las esferas individuales, para continuar con las esferas consecutivas con la distancia de separación más grande (8 cm) hasta la más pequeña (2 cm). Es importante indicar que las pruebas se realizaron de mayor a menor densidad y de mayor a menor diámetro.

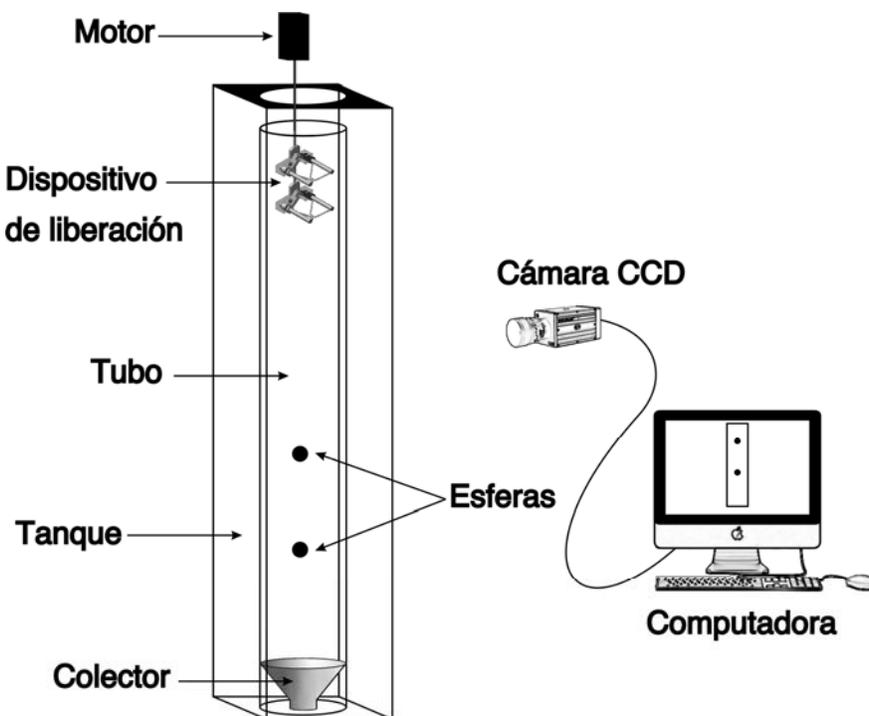


Figura 1 – Esquema del montaje experimental.

Propiedades de las esferas

Para obtener un intervalo de velocidades de descenso de esferas y de relaciones de radio esfera-tubo (a/R), se utilizaron esferas de tres diferentes tamaños y densidades. Las propiedades físicas de las esferas se muestran en la tabla 1.

Tabla 1 – Propiedades físicas de las esferas.

Material	Densidad (g/cm ³)	Diámetro (cm)			a/R		
Acero	7.9800	0.7937	0.9525	1.2700	0.0625	0.0750	0.1000
Teflón	2.3000						
Acetal	1.3900						

Los números adimensionales relevantes son el número de Weissenberg (We) y el número de Reynolds (Re) definidos como:

$$We = \frac{\lambda U}{a} \quad (1)$$

$$Re = \frac{aU\rho}{\eta(\dot{\gamma})} \quad (2)$$

Se define la rapidez de corte característica del flujo como

$$\dot{\gamma} = \frac{U}{a} \quad (3)$$

Donde λ es el tiempo de relajación del fluido que corresponde al inversión de la frecuencia de cruce entre G' y G'' , a es el radio de la esfera, U es la velocidad terminal, ρ es la densidad de la esfera, $\eta(\dot{\gamma})$ es la viscosidad de corte.

Preparación del fluido

HASE (por sus siglas en inglés, Hydrophobic Alkali-Soluble Emulsion) es un polímero asociativo obtenido en una suspensión, 30% en peso a pH 3. A bajos valores de pH HASE no es soluble, se vuelve soluble a pH mayor a 6. Si el pH se incrementa las interacciones hidrofóbicas a su vez incrementan. Como consecuencia la viscosidad aumenta hasta pH alrededor de 9, al cual la viscosidad alcanza su máximo valor. Por encima de este valor de pH la viscosidad decrece.

El fluido asociativo se preparó mezclando 0.950 litros de HASE (Primal TT-935, Rhom and Haas) al 30% en peso en 17 litros de agua destilada obteniéndose una solución al 1.5%

concentración en peso. Para ajustar el pH de la solución a 9, se utilizó una disolución alcalina de AMP (2-amino-2-metil-1-propanol, Aldrich) 0.5 M. Posteriormente se realizó una agitación mecánica suave de la mezcla para evitar la degradación de las cadenas del polímero. Una vez finalizado el proceso de agitación, se dejó reposar el fluido durante 48 hrs. y se repitió una vez más el proceso de agitación y reposo hasta alcanzar la homogeneización de la mezcla.

La caracterización reológica de los fluidos se realizó en un reómetro de esfuerzo controlado AR 1000-N de T.A. Instruments. Se realizaron mediciones de flujo cortante simple para obtener las funciones de viscosidad y las de flujo de corte oscilatorio para obtener los módulos de almacenamiento y de pérdida, tales mediciones fueron llevadas a cabo mediante el empleo de una geometría de cono y plato de 4 cm de diámetro y un ángulo de 1.59.14°.

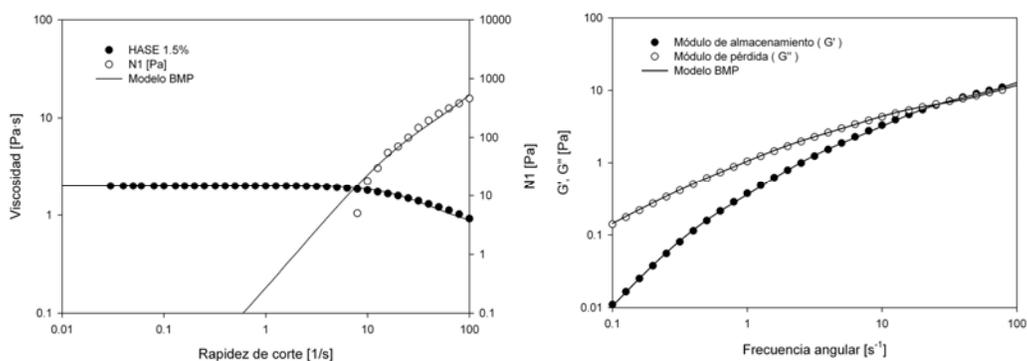


Figura 2 – Izquierda Viscosidad de corte, primera diferencia de esfuerzos normales y predicciones del modelo BMP para HASE 1.5%; Derecha Módulos de almacenamiento, pérdida y predicciones del modelo de Maxwell multimodal para HASE 1.5 %

En la figura 2 se muestran las predicciones del modelo BMP, se aprecia que están de acuerdo con los resultados experimentales. Para valores pequeños de rapidez de corte los datos experimentales no siguen el comportamiento cuadrático de la primera diferencia de esfuerzos normales.

La tabla 2 y 3 muestran los parámetros del modelo BMP y de Maxwell multimodal. El único parámetro de ajuste es la constante k , el resto de los valores se obtiene del comportamiento reológico del fluido.

Tabla 2 - Parámetros del modelo BMP en flujo cortante simple.

Conc. 1.5 (wt. %)				
ϕ_0	ϕ_∞	k	λ	G_0
0.5	1.4	0.005	0.05	30

Tabla 3 - Parámetros del modelo de Maxwell multimodal en flujo oscilatorio.

Conc. 1.5 (wt. %)		
i	G_0	λ_i
1	18.8400	0.01148
2	3.8730	0.10780
3	0.7223	0.44600
4	0.2801	1.20700
5	0.04728	3.41800

Resultados y Discusión

Los datos presentados en esta sección representan los valores cuando las dos esferas están dentro del área de análisis del tubo de sedimentación, por lo tanto, se desprecian los valores de inicio y final del experimento, es decir, cuando solo hay una esfera en la toma inicial y final.

Analizando las esferas de acero y diámetro 0.9525 cm, figura 3, cuando son liberadas a 8 cm de separación entre sus centroides vemos al inicio una etapa de velocidad constante siendo la velocidad de la segunda esfera más grande respecto a la de la primera esfera y aproximadamente a 0.6 segundos de iniciado la captura de datos la segunda esfera disminuye su velocidad mientras la primera esfera acelera hasta alcanzar una etapa donde la velocidad es constante y aproximadamente tiene el mismo valor para ambas esferas. Esto se mantiene por alrededor de 0.6 segundos y después inicia un nuevo incremento en la velocidad de la segunda esfera mientras que la primera permanece sin variaciones importantes. Debe decirse también, que la velocidad que alcanzan las dos en ese intervalo de “estabilidad” es muy cercano a la velocidad de la esfera individual.

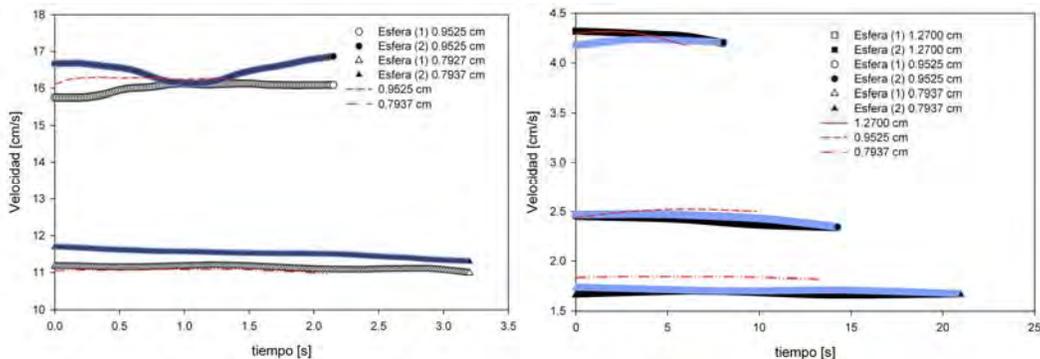


Figura 3 - Velocidad esferas consecutivas de acero (izquierda) teflón (derecha), separación inicial 8 cm.

Cuando las esferas se encuentran muy cerca, la esfera posterior comienza a empujar a la esfera delantera produciendo un aumento considerable en la velocidad, esto se observa en la

figura 3 contrario a cuando las esferas se soltaron a 8 cm de separación y existía una zona de estabilidad, en esta serie no existe desde muy temprano se muestra un incremento en la velocidad de ambas esferas. Se sabe que este tipo de esferas generan cauda negativa (Mendoza Fuentes et al. 2009) así en este momento podríamos suponer que la causa de la aceleración de la segunda esfera es porque esta última esfera es atrapada en la cauda de la primera acelerando y eventualmente alcanzando a la primera.

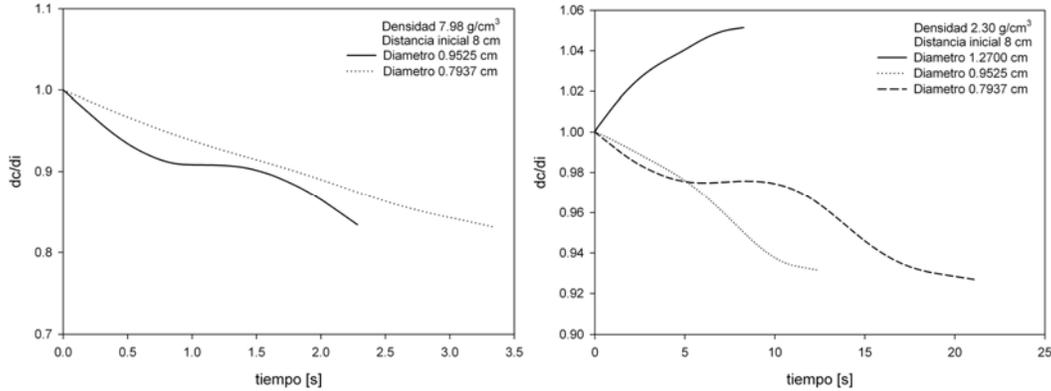


Figura 4 - Distancia de separación entre los centroides respecto a la distancia inicial de separación, esferas de acero (izquierda), teflón (derecha).

Los resultados del cálculo para la rapidez de extensión (Tablas 4-5) muestran que en general $\dot{\epsilon}$ es más grande para la segunda esfera, excepto para los casos donde se produjo repulsión entre las esferas y que no existía cauda negativa. Esto es, que la segunda esfera a su paso se encuentra con un “obstáculo” lo que propicia la caída en su velocidad reflejado en un aumento en la separación entre las esferas.

Sin embargo, el valor de $\dot{\epsilon}$ no es en términos reales muy grande uno respecto al otro. Aunque es un indicio de que podría ser la causa de la repulsión de las esferas, con este análisis aun no es un parámetro determinante, pero si indica que para este tipo de fluidos las propiedades extensionales son de relevancia para tratar de dar una conclusión definitiva acerca de los mecanismos que influyen en la sedimentación de esferas.

Tabla 4 - Valores obtenidos para la rapidez de extensión característica para esferas de acero

Distancia inicial (cm)	Diámetro (cm)	Re	We	$\dot{\epsilon} = \frac{U}{d}$
8	1.2700	-----	-----	-----
		-----	-----	-----
	0.9525	0.5660	1.1114	6.6993
		0.5949	1.1530	6.9503
	0.7937	0.3079	0.9289	5.9567
		0.3219	0.9586	6.1475

Tabla 5 - Valores obtenidos para la rapidez de extensión característica para esferas de teflón

Distancia inicial (cm)	Diámetro (cm)	Re	We	$\varepsilon = \frac{U}{d}$
8	1.2700	0.1420	0.2241	0.8551*
		0.1388	0.2204	0.8410
	0.9525	0.0587	0.1679	0.6326
		0.0586	0.1683	0.6342
	0.7937	0.0337	0.1397	0.7138
		0.0341	0.1417	0.7238

Conclusiones

Los efectos del fondo del tubo son muy notorios en todas las esferas siendo más sensibles las esferas de mayor diámetro y densidad. Lo que nos deja una longitud de medición de 20 cm, localizada 50 cm por debajo del dispositivo liberador.

Sin importar la distancia de separación inicial las esferas se atraen, es decir que la perturbación generada por la primera esfera es muy grande, lo cual significa que el fluido no se ha recuperado o reestructurado. Si la cauda negativa es lo suficientemente “fuerte” es posible que induzca una distancia de separación crítica entre las esferas.

Para las esferas que se repelen se encontraron dos casos:

1. Si la rapidez de extensión de la primera esfera es mayor que la de la segunda esfera, propicia que la segunda esfera experimente una desaceleración.
2. La influencia de la cercanía del punto de estancamiento puede ser un factor clave para la repulsión de las esferas.

No obstante la evidencia obtenida es importante realizar un estudio más amplio, donde se pueda apreciar los cambios en el campo de flujo alrededor de las esferas, cuando la segunda esfera se acerca y analizar de manera exhaustiva la influencia del punto de estancamiento y de la cauda negativa.

Referencias

1. J. Mendoza- Fuentes, R. Montiel, R. Zenit and O. Manero; *Physics of fluids*, 2009 1 21
2. J. Mendoza-Fuentes, R. Zenit and O. Manero; *Rheologica acta*, DOI 10.1007/s00397-010-0456-7
3. F. Bautista, J.M. de Santos, J.E. Puig, O. Manero; *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 1999 80, 93
4. H. Tan, K. C. Tam, V. Tirtaatmadja, R. D. Jenkins, D.R. Bassett; *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 2000 92, 176

EVALUACIÓN DEL *N,N'*BIS(2 AMINOBENCIL)ETILENDIAMINA DE ZINC COMO CATALIZADOR EN LA GLICÓLISIS DEL PET

A. Ovalle¹, M. G. Sánchez¹, P. Elizondo¹, A. Rosales² and H. Maldonado²

¹Universidad Autónoma Nuevo León – aldo086@msn.com; Universidad Autónoma Nuevo León, Pedro de Alba s/n, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L. – magsa73@yahoo.com.mx; Universidad Autónoma Nuevo León – perlaelizondomx@hotmail.com; ²Centro de investigación en Química Aplicada – arosales@ciqa.mx; Centro de investigación en Química Aplicada – hmaldonda@ciqa.mx.

Resumen – El Polietilentereftalato (PET) es un polímero termoplástico ampliamente utilizado y desechado en grandes cantidades, convirtiéndose en un problema ambiental debido a su gran acumulación. Una solución para disminuir este problema es degradarlo y utilizarlo en la síntesis de diversos materiales de interés industrial.

El catalizador afecta las condiciones de reacción en la glicólisis del PET; debido a que se ha demostrado que los catalizadores con zinc son más efectivos en este proceso, en el presente estudio se evaluó el grado de degradación, así como los productos obtenidos al utilizar el complejo *N,N'*-bis(2-aminobencil)-1,2-diaminoetano de zinc (II) (ABEN) como catalizador en la glicólisis de PET reciclado. La glicólisis se llevó a cabo al mezclar PET, trietilenglicol (TEG) y ABEN; manteniendo la cantidad de este último constante, se varió la relación PET/TEG a 1:1, 1:2 y 1:3, la temperatura a 180, 195 y 210°C durante dos horas de reacción bajo agitación constante, con el fin de evaluar el comportamiento del ABEN como catalizador al variar las condiciones de reacción. Se llevaron a cabo nueve experimentos, los productos obtenidos en cada uno de los experimentos se analizaron mediante Cromatografía de Permeación en Gel, de acuerdo a las condiciones de reacción se obtuvo diferente distribución de peso molecular.

Se eligió uno de los experimentos para determinar el comportamiento cinético de la reacción de glicólisis mediante análisis de PET degradado, TEG consumido, Etilenglicol y Oligómero producidos a lo largo del tiempo de reacción.

Introducción

Uno de los poliésteres más conocidos es el polietilentereftalato (PET); se utiliza principalmente como envase de bebidas carbonatadas, así como en la industria textil y en la manufactura de películas fotográficas.

Los envases de PET se desechan en grandes cantidades, ocasionando un problema ecológico debido a su acumulación en el ambiente, debido a su acumulación en el ambiente y a su elevada resistencia a ser degradado por el oxígeno atmosférico y por agentes biológicos, se considera como un material nocivo.

Como sabemos el reciclaje de PET vía química como la glicólisis, es un proceso que presenta múltiples ventajas al lograr recuperar las materias primas a partir de las cuales se obtiene el PET, o bien, materiales de la misma naturaleza poliéster pero de menor tamaño que pueden utilizarse para la fabricación de otros productos; adicionalmente el presenta la ventaja de minimizar el problema que ocasiona la acumulación de este polímero. No obstante, la efectividad de la glicólisis del PET depende en gran medida del tipo de catalizador utilizado, especialmente aquellos que tienen en su estructura como parte metálica el ion zinc, además de las condiciones a las cuales se lleva a cabo la reacción, razón por la cual, en el presente trabajo de tesis se estudiará el efecto de factores como la temperatura y la concentración de glicol en la reacción de degradación, además de determinar aquellas condiciones que sean óptimas para degradar en mayor medida el PET al utilizar el complejo *N,N'*-bis(2-aminobencil)-1,2-diaminoetanzinc(II) (ABEN) como catalizador.

Sección Experimental

Con el fin de encontrar las condiciones óptimas de reacción para la glicólisis del PET en presencia del ABEN, se planteó un diseño de experimentos basado en el método Simplex Secuencial Básico, las variables utilizadas fueron concentración de TEG, temperatura y tiempo de reacción, manteniendo constante la concentración del catalizador.

En un matraz bola de tres bocas con capacidad de 100 mL, provisto de un condensador, se hicieron reaccionar 5.0 g de PET grado botella con masa molecular de 28,000 g/mol, 0.05 g del catalizador N,N'-bis(2-aminobencil)-1,2-diaminoetanzinc(II) y la cantidad de TEG correspondiente según el experimento a realizar, con agitación constante y a temperatura y tiempo que corresponde de acuerdo al experimento.

Concluido el tiempo de reacción se mezcló el producto obtenido con cloroformo para extraer el residuo de PET que no se degradó, el cual es insoluble en dicho solvente, a diferencia de la mezcla de oligómeros que sí presenta solubilidad en el mismo. Una vez separados, el residuo de PET se secó en la estufa a 110 °C, para eliminar trazas de cloroformo y posteriormente, mediante técnica gravimétrica se cuantificó el PET residual haciendo uso de la siguiente ecuación:

$$\% \text{Conversión} = \frac{A - B}{A} \times 100$$

Donde:

A = g de PET al inicio de la reacción.

B = g de PET residual.

El cloroformo se eliminó de la mezcla de oligómeros mediante evaporación por calentamiento, una vez seco el producto fue pesado para determinar la cantidad de éste.

Posteriormente, se efectuaron extracciones con agua al producto, con el fin de extraer el TEG que pudiera haber quedado sin reaccionar. Posteriormente el oligómero se secó en estufa a 110 °C durante 24 horas para eliminar las trazas de agua y se analizó mediante espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), además de determinar su distribución de masa molecular mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

Resultados y Discusión

Se llevó a cabo una reacción de degradación de PET en ausencia de ABEN, el producto resultante fue un sólido blando color blanco opaco. Este producto es insoluble en tolueno y cloroformo.

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos de la cantidad de PET degradado en los primeros cuatro experimentos derivados del diseño. Los dos experimentos que se realizaron a mayor temperatura fueron los que arrojaron 100 % de degradación.

Tabla 1. Resultados de la degradación de PET correspondientes al primer grupo de experimentos.

Experimento no.	Relación molar PET/TEG	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	% PET degradado
1	1:1	180	2	87.54
2	1:3	180	2	75.82
3	1:2	210	2	100
4	1:2	195	3	100

Mediante el análisis de los resultados obtenidos, se determinó que el experimento 2 produjo la peor respuesta, por lo cual se procedió a descartarlo y sustituirlo por uno nuevo utilizando el método simplex secuencial y después de aplicar las ecuaciones de dicho método se determinaron las condiciones del nuevo experimento, mismas que se condensan en la Tabla 2.

Tabla 2. Nuevos experimentos derivados al descartar el experimento No. 2.

Experimento no.	Relación molar PET/TEG	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	% PET degradado
5	1:0.33	210	2.6	100%
6	1:1.88	230	3.06	100%

Con la realización de este último experimento el diseño se completa, resultando 100% de degradación en los cuatro experimentos. De acuerdo a este diseño, se arroja que la temperatura es el factor principal que afecta la cantidad de PET degradado, independientemente de la cantidad de TEG y del tiempo de reacción.

Los productos de degradación fueron caracterizados por Cromatografía de Permeación en Gel con el fin de obtener la distribución de la masa molecular de los productos obtenidos.

Tabla 3. Distribución de masa molecular de los oligómeros obtenidos en la glicólisis de PET.

Experimento	Mw	Mn	Mp	Mv	Mw/Mn
1	1,314	1,093	832	1,267	1.201
2	919	875	597	897	1.050
3	1,153	1,013	837	1,121	1.138
4	1,162	1,012	853	1,126	1.148
5	6,310	3,157	5,274	5,773	1.999
6	1,435	1,164	875	1,380	1.233

La masa molecular de los experimentos 1 y 2 corresponden solo a la parte del PET que se degradó, el cual fue 87 y 76 % respectivamente, por lo tanto no se discutirán en este apartado.

La masa molecular obtenida en el producto del experimento 5 es mayor que en el resto de los productos, lo cual se atribuye a la menor cantidad de TEG utilizada, que consecuentemente rompe en menos puntos la cadena polimérica del PET. Analizando los resultados del diseño de experimentos, el factor costo y la distribución de masa molecular de cada uno de los oligómeros obtenidos en los diferentes experimentos, se sugiere que el experimento 4 podría ser el óptimo, aunque el tiempo de reacción es mayor. Sin embargo, al momento de llevar a cabo la reacción de glicólisis, se observó que el PET había desaparecido completamente del medio de reacción antes de las tres horas estipuladas en el diseño de experimentos, por lo que se planteó un nuevo experimento utilizando dos horas de reacción.

Tabla 4. Condiciones de reacción del experimento cuatro con tiempo modificado.

Experimento no.	Relación molar PET/TEG	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	% PET degradado
N4	1:2	195	2	100%

El producto de dicho experimento se caracterizó por FTIR (Figura 1) por considerarse el óptimo experimento del diseño, en el espectro se aprecia la banda característica del grupo hidroxilo presente a $3,419\text{ cm}^{-1}$, la cual es la más importante ya que evidencia la ruptura del enlace éster en la cadena de PET, obteniéndose cadenas con grupos hidroxilo terminales.

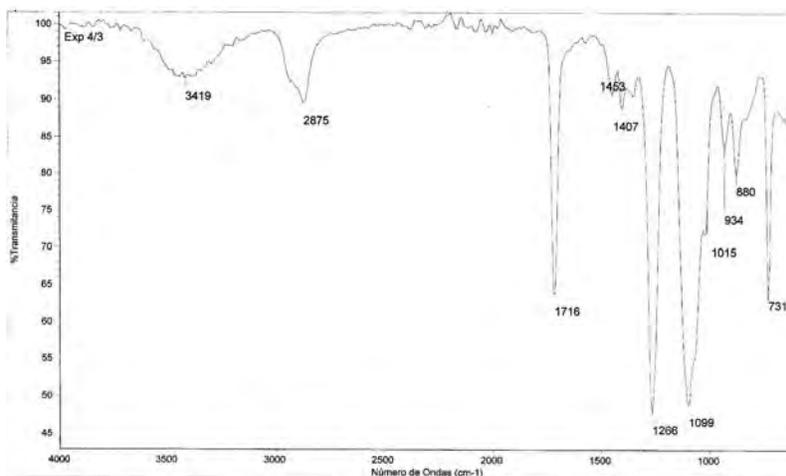


Figura 1. Espectro FT-IR del producto obtenido en el experimento N4.

Asimismo se caracterizó el experimento mediante ^1H RMN, se puede apreciar el espectro en la Figura 2, en él que es posible apreciar una señal múltiple a 8.1 ppm correspondiente a los hidrógenos aromáticos, en 4.7 ppm una señal atribuida a los protones del par de metilenos ubicado entre dos grupos éster en la cadena del PET, en 4.5 ppm se observa otro pico causado por el metileno inmediato a una función éster y en cuyo otro extremo se encuentra

una función éter en posición (beta). Por otra parte, en 3.9 ppm la señal observada se debe a los metilenos terminales de las distintas cadenas, en 3.8 ppm se observa la señal correspondiente al metileno de la función éter en posición β al grupo éster y finalmente, la señal en 3.7 ppm es originada por el par de metilenos ubicado entre dos grupos éter. Con base en las señales explicadas, es posible afirmar que el producto obtenido está constituido por la misma unidad monomérica de bis(hidroxietilentereftalato), ya que éstas son congruentes con las esperadas para este compuesto.

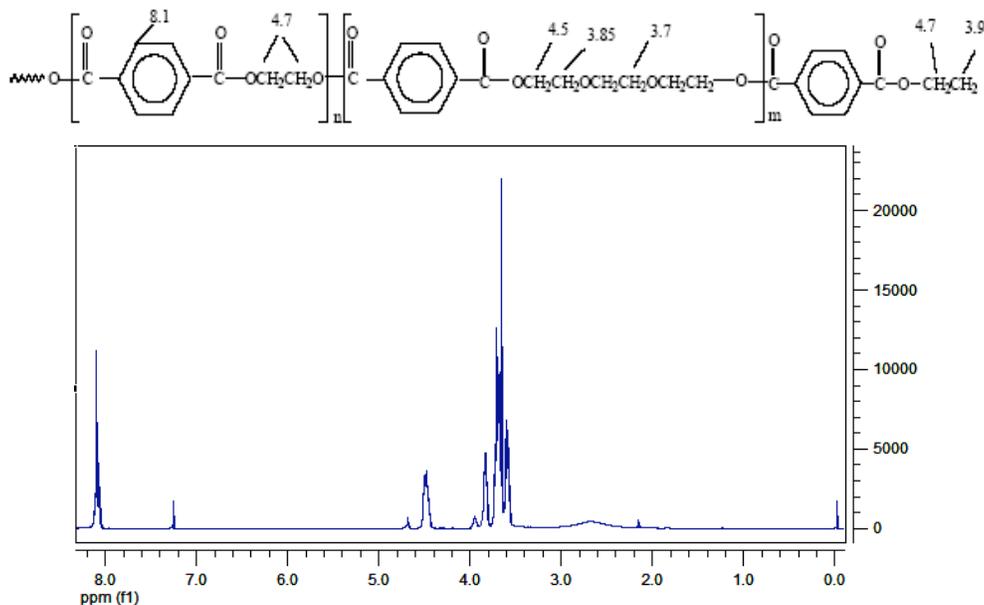


Figura 2. Espectro NMR ^1H del producto obtenido en el experimento N4.

Conclusiones

El complejo $\text{N,N}'$ -bis(2-aminobencil)-1,2-diaminoetanozinc(II) resultó ser efectivo en la degradación de PET logrando obtener 100% de degradación, con el presente estudio se obtiene una mejora en las condiciones de glicólisis de PET reportadas hasta el momento, las cuales implican ya sea utilizar un disolvente orgánico como medio de reacción, o en su defecto alta temperatura y/o alta concentración del glicol utilizado para la glicólisis. Aunque se realizaron experimentos con temperatura superior a 200 °C, se comprobó que utilizando ABEN como catalizador se puede llegar a degradación total del PET a menor temperatura. Si se intenta degradar el PET a 190 °C con otro tipo de catalizador, se tiene que utilizar una mayor cantidad de glicol o un disolvente que mediante formación de azeótropo elimine agua del medio de reacción, y de esta manera forzar la producción de la degradación (11). Los resultados del presente trabajo corroboran la hipótesis que afirma la influencia positiva que tiene la parte orgánica que acompaña el metal en el catalizador; en el caso del ABEN, por tener un ligante tipo base de shiff con cuatro grupos amino que favorecen la coordinación formando complejos muy estables, la influencia positiva sobre la glicólisis de PET se realiza aún mas.

Agradecimientos

Se agradece a la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL por las facilidades otorgadas, así como al proyecto PAICyT 2009 con clave IT003-09

Referencias

1. Paszun, D.; Spychaj, T.; *Ind. Eng. Chem. Res.*; 1997, 36, 1373-1383.
2. Jankauskaite, V.; Macijauskas, G.; Lygaitis, R.; *Material Science*; 2008, 14, 119-127.
3. Ghaemy, M.; Behzadi, F.; *Iranian Polymer Journal*; 2002, 11, 77-83.
4. Shukla, S.R.; Harad, A.M.; Jawale, L.S.; "Waste Management"; 2008, 28, 51-56.
5. Grzebieniak, K.; Wesolowski, J.; *Fibres & Textiles in Eastern Europe*; 2004, 12, 19-22.
6. Bakar, D.R.; Ahmad, I.; Ramli, A.; *Malaysian Journal of Chemistry*; 2006,1, 022-026.
7. Halacheva, N.; Novakov, P.; *Polymer*; 1995, 36, 867-874.
8. Ramos, C.L.; Sánchez M.G.; Tesis de Licenciatura; Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, N.L., Méx., 2008.
9. Chiu, S.J.; Cheng, W.H.; *Polymer Degradation and Stability*; 1999, 63, 407-412.
10. Chen, C.; Chen, C.; Lo, Y.; Mao, C.; Liao, W.; *Journal of Applied Polymer Science*; 2001, 80, 956-962.
11. Sánchez, M. G.; Rosales, A.; Tesis de Doctorado; Centro de Investigación en Química Aplicada; Saltillo, Mex., 2005.
12. Shukla, S.R.; Harad, A.M.; *J. Appl Polym*; 2005, 97, 513-517.
13. Villa, J. C.; Fuentes, F.; Enviado a revista Ciencia; Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, N.L., Méx., 2006.
14. Vitkauskienė, I.; Makuška, R.; *Chemija*; 2008, 19, 29-34.
15. Li, Z.; Zhang, S.; Wang, H.; Liu, Y.; Zhang, X.; Zhang, Y.; *European Polymer Journal*; 2009, 45,1535-1544.
16. Elizondo, P.; Tesis doctoral; Universidad Nacional de Educación a Distancia; Madrid, Esp., 2007.
17. Becker, R.S.; Wentworth, W.E.; "Química general"; Reverte, Barcelona, España; Edición 1977, 623-642.

"319" DOUBLE YIELDING IN LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENE.

Angel Manzur, amg@xanum.uam.mx, Universidad Autónoma Metropolitana, Mexico; Angel Romo-Uribe, aromo-uribe@fis.unam.mx, Universidad Nacional Autónoma de México.

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 one. The double yield phenomenon has been studied in polyethylene, related copolymers, and their blends under different conditions of tensile loading and thermal history.

The double yielding phenomenon in linear low-density polyethylene was investigated using time-resolved synchrotron small-angle X-ray scattering. Stress-strain traces were obtained simultaneously during uniaxial deformation of extruded sheets with different thermo-mechanical histories, at room temperature. The samples initially exhibited lamellar crystalline morphology with a long period of 22 nm. Deformation up to and about the first yield point increased the lamellar long period and the degree of crystallinity. In the valley region, between the first and second yield points, the lamellae were axially deformed 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. A weak meridional reflection was also produced in this region. Strikingly, further deformation in the second yield region increased the meridional long period. This result suggests that a melting and recrystallization process characterizes the second yield region.

SIMULACIÓN DE MODELOS DE COPOLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN: UN ESTUDIO COMPARATIVO.

S. Espinoza-Salgado¹, A. Álvarez-Castillo¹, C. M. Astorga-Zaragoza², J. Reyes-Reyes¹, Z. Vargas-Galarza¹, M. J. Granados-Baeza¹

¹Instituto Tecnológico de Zacatepec/División de Estudios de Postgrado e Investigación- Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica-Dpto. Ciencias Básicas-Dpto. Ciencias Computacionales e Informática., Calzada Tecnológico 27, Zacatepec, Morelos, México, C.P. 62780, socspinoza@yahoo.com.mx; ²Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CENIDET) - astorga@cenidet.edu.mx.

Resumen – En el presente trabajo se realizan simulaciones por computadora entre dos modelos de copolimerización en emulsión ya reportados con anterioridad.

Los monómeros que intervienen en el sistema de copolimerización en emulsión son el estireno y el acrilato de butilo. De acuerdo con los resultados que se obtengan tras la simulación, se compararán algunas variables como: La velocidad de copolimerización, la conversión de masa total, la composición del copolímero, entre otras. La validación de los modelos se realizará mediante simulaciones numéricas por computadora.

Introducción.

En el presente trabajo se presentan dos modelos de copolimerización en emulsión para ser simulados. Los monómeros que intervienen en la reacción son el estireno y el butil acrilato, las simulaciones se realizan por computadora solo para la reacción en batch. El software simulador que se utilizó fue el MATLAB.

Sección Experimental:

Modelos de copolimerización.

1) El primer modelo bajo estudio está dado por las referencias [1, 2].

Para describir a este modelo, asuma que los monómeros son esencialmente insolubles en la fase acuosa, entonces la evolución del número de moles $N_i(t)$, del monómero i (para una copolimerización $i = 1, 2$), está dada por la siguiente ecuación diferencial.

$$\frac{dN_i}{dt} = Q_i(t) - \mu(t) [M_i^p(t)] \left[\frac{kp_{ii}N_i(t)}{N_i(t) + (kp_{ij}/kp_{ji})N_j(t)} + \frac{kp_{ji}N_j(t)}{N_j(t) + (kp_{ji}/kp_{ij})N_i(t)} \right]$$

ó en forma condensada.

$$\frac{dN_i}{dt} = Q_i(t) - \mu(t) [M_i^p(t)] \bar{R}_{pi}(t)$$

ó en forma desarrollada:

$$\sum_{NL} \begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = Q_1(t) - \mu(t) [M_1^p(t)] \left[\frac{kp_{11}N_1(t)}{N_1(t) + (kp_{12}/kp_{21})N_2(t)} + \frac{kp_{21}N_2(t)}{N_2(t) + (kp_{21}/kp_{12})N_1(t)} \right] \\ \frac{dN_2}{dt} = Q_2(t) - \mu(t) [M_2^p(t)] \left[\frac{kp_{22}N_2(t)}{N_2(t) + (kp_{21}/kp_{12})N_1(t)} + \frac{kp_{12}N_1(t)}{N_1(t) + (kp_{12}/kp_{21})N_2(t)} \right] \end{cases}$$

Donde:

$N_1(t)$ y $N_2(t)$; son los monómeros que intervienen durante la reacción de copolimerización expresado en moles.

$\frac{dN_i(t)}{dt}$; es el consumo del monómero i , durante la reacción de copolimerización.

$Q_i(t)$; es el flujo de alimentación del monómero i .

$\mu(t)$; es el parámetro de aglutinación asociado con el número de moles de radicales libres por litro de emulsión.

$M_i^p(t)$; es la concentración del monómero i en las partículas.

$\bar{R}_{pi}(t)$; es la velocidad total de polimerización del monómero i .

kp_{11} , kp_{12} , kp_{21} y kp_{22} ; son los coeficientes de velocidad de propagación.

La concentración de monómero i en la partícula es:

$$[M_i^p(t)] = \begin{cases} \frac{(1-\phi^*)N_i(t)}{\Delta_1(t)} & \text{para } V_d(t) > 0, \\ \frac{N_i(t)\phi^*}{\Delta_2(t)} & \text{para } V_d(t) \leq 0, \end{cases}$$

Donde:

$$\Delta_1(t) = \frac{MW_1}{\rho_1} N_1(t) + \frac{MW_2}{\rho_2} N_2(t)$$

$$\Delta_2(t) = \frac{MW_1}{\rho_{1,hom o}} (N_1^{tot}(t) - N_1(t)) + \frac{MW_2}{\rho_{2,hom o}} (N_2^{tot}(t) - N_2(t))$$

MW_i ; es el peso molecular del monómero i .

ρ_i ; es la densidad del monómero puro del tipo i .

$\rho_{i,hom o}$; es la densidad del homopolímero del tipo i .

$N_i^{tot}(t)$; es el número total de moles del monómero i adicionado al reactor.

Donde $V_d(t)$ es el volumen total de las gotas del monómero y se define como una función de $N_i(t)$ y $N_i^{tot}(t)$, como sigue:

$$V_d(t) = \frac{MW_1}{\rho_1} N_1(t) + \frac{MW_2}{\rho_2} N_2(t) - \frac{1-\varphi^*}{\varphi^*} \frac{MW_1}{\rho_{1,hom o}} (N_1^{tot}(t) - N_1(t)) - \frac{1-\varphi^*}{\varphi^*} \frac{MW_2}{\rho_{2,hom o}} (N_2^{tot}(t) - N_2(t))$$

O más brevemente como:

$$V_d(t) = \alpha N_1(t) + \beta N_2(t) + \gamma(t)$$

Donde:

$$\alpha = \left(\frac{MW_1}{\rho_1} - \frac{(1-\varphi^*)}{\varphi^*} \frac{MW_1}{\rho_{1,hom o}} \right)$$

$$\beta = \left(\frac{MW_2}{\rho_2} + \frac{(1-\varphi^*)}{\varphi^*} \frac{MW_2}{\rho_{2,hom o}} \right)$$

$$\gamma(t) = - \frac{(1-\varphi^*)}{\varphi^*} \frac{MW_1}{\rho_{1,hom o}} N_1^{tot}(t) - \frac{(1-\varphi^*)}{\varphi^*} \frac{MW_2}{\rho_{2,hom o}} N_2^{tot}(t)$$

φ^* ; es la fracción en volumen de los monómeros en las partículas hinchadas bajo saturación.

El número total de moles $N_i^{tot}(t)$, del monómero i , está dado por la ecuación diferencial siguiente:

$$\frac{dN_i^{tot}(t)}{dt} = Q_i(t)$$

La conversión individual del monómero i esta dado por:

$$X_i(t) = \frac{N_i^{tot}(t) - N_i(t)}{N_i^{tot}(t)}$$

Y la conversión de masa total por:

$$X_g(t) = \frac{\sum_j MW_j [N_j^{tot}(t) - N_j(t)]}{\sum_k MW_k N_k^{tot}(t)}$$

ó más simplemente como; $y(t) = X_g(t) = MW_1 N_1(t) + MW_2 N_2(t)$

2) El segundo modelo bajo estudio está dado por las referencias [3, 4, 5].

Asumiendo que el grado de polimerización es despreciable en la fase acuosa, la concentración molar $[M_i]$ del monómero i en el reactor es principalmente afectado por la reacción de propagación, entonces el balane del material para el monómero i es ($i \in A, B$):

$$\frac{d}{dt}([M_i]V_r) = -R_{pi} + Q_f[M_{fA}]$$

Es decir para cada monómero, su consumo está dado por:

$$\frac{d}{dt}([M_A]V_r) = -R_{pA} + Q_f[M_{fA}]$$

$$\frac{d}{dt}([M_B]V_r) = -R_{pB} + Q_f[M_{fB}]$$

Donde, $Q_f[M_{fi}]$ es el flujo total de entrada al reactor y las velocidades de polimerización para cada monómero se determina por:

$$R_{pA} = k_{pA}[M_A]_p \frac{N_p}{N_A} \bar{n} \cdot V_r \cdot \varphi$$

$$R_{pB} = k_{pB}[M_B]_p \frac{N_p}{N_A} \bar{n} \cdot V_r \cdot \varphi$$

Además :

$$k_{pA} = k_{pAA}P_A + k_{pBA}P_B$$

$$k_{pB} = k_{pAB}P_A + k_{pBB}P_B$$

Donde k_{pij} , son los coeficientes de propagación de la reacción entre un radical con unidad monomérica i con otra j.

La probabilidad P_j está definida por:

$$P_A = \frac{k_{pBA}[M_A]_p}{k_{pBA}[M_A]_p + k_{pAB}[M_B]_p}$$

$$P_B = \frac{k_{pAB}[M_B]_p}{k_{pAB}[M_B]_p + k_{pBA}[M_A]_p}$$

Donde las concentraciones $[M_A]_p$ y $[M_B]_p$ son las concentraciones de los monómeros A y B en las partículas respectivamente.

Y la conversión de masa total también está dada por:

$$X_g(t) = \frac{\sum_j MW_j [N_j^{tot}(t) - N_j(t)]}{\sum_k MW_k N_k^{tot}(t)}$$

Resultados y Discusión.

Los resultados derivados del presente trabajo todavía están proceso, sin embargo, a continuación se presentan algunos resultados preliminares: para el modelo 1 y 2.

En La figura 1, se muestra el número de moles para cada monómero en función del tiempo, en la misma se aprecia que el comportamiento para ambos modelos es muy parecido, sin embargo esta diferencia puede deberse a cambios entre conversiones de unidades.

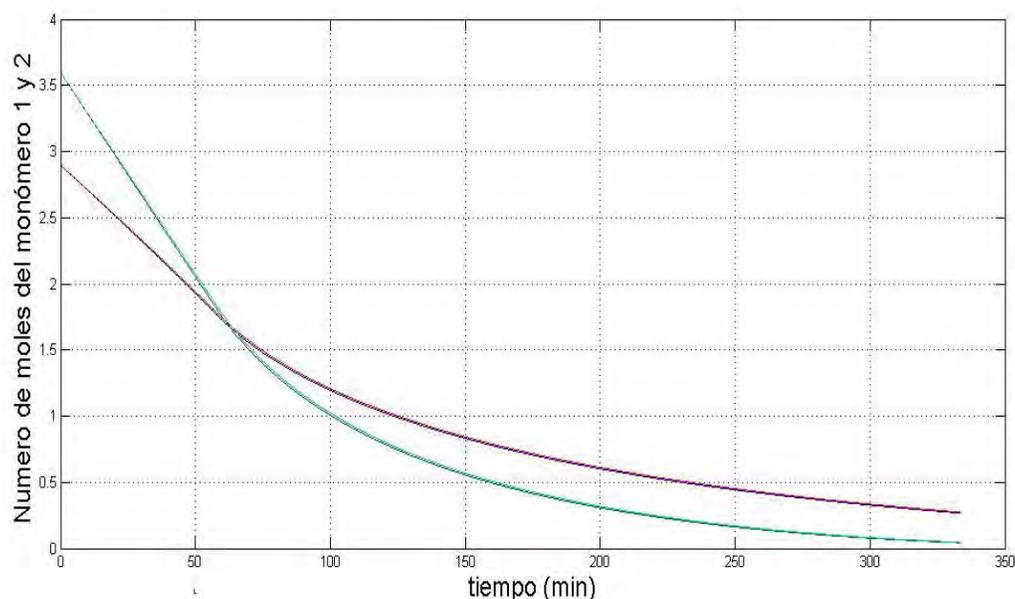


Figura 1. Resultados de la simulación.

Conclusiones.

Aún falta mucho por analizar a los modelos en cuestión y su comparación con los datos experimentales, es decir que variables pueden ser manipuladas en ambos modelos para un mejor ajuste a los resultados experimentales, las ventajas y desventajas entre ambos modelos, etc.

Referencias

1. C.M. Astorga, Control Engineering Practice. 2002, 10, 3-13.
2. G. Févotte, T. F. McKenna, S. Othman and H. Hammouri. Chemical Engineering Science, 1998, 53, 773- 786.
3. Emmanuel Ginsburger, Fernand Pla, Christian Fonteix, Sandrine Hoppe, Silvere Massebeuf, Philippe Hobbes, Philippe Swaels. Chemical Engineering Science, 2003, 58, 4493- 4514.
4. Lourdes López Arbina, Maria J. Barandiaran, Luis M. Gugliotta and José M. Asua. Polymer, 1997, 38, 143-148.
5. Young Je K wark, Won Seok Lyoo and Wan Shik Ha. Polymer Journal, 1996, 28, 851-859.

"247" SIMULACIÓN COMPUTACIONAL DE LA GEOMETRÍA ESPACIAL DE LA POLI(CuPc-co-EO) Y SUS IMPLICACIONES AL VARIAR LA ISOMERÍA ESTRUCTURAL Y PESO MOLECULAR DE SUS CONSTITUYENTES.

Víctor Hugo Alcalá-Octaviano, vicktorhugo@gmail.com, Instituto Tecnológico de Zacatepec, Mexico; Alberto Álvarez-Castillo, nuabli@yahoo.com.mx, Instituto Tecnológico de Zacatepec; Edgar García-Hernández, eddgarcia@gmail.com, Instituto Tecnológico de Zacatepec; Manuel Jesús Granados-Baeza, cuernamid@hotmail.com, Instituto Tecnológico de Zacatepec.

Las ftalocianinas son moléculas orgánicas muy interesantes y versátiles, en especial sus derivados metálicos, que pueden utilizarse como colorantes, catalizadores o como semiconductores. Una de sus cualidades es la de ser moléculas semiconductoras de gran estabilidad térmica y química. A diferencia de las metal-ftalocianinas monoméricas, las poliméricas presentan una conductividad mayor debido a que presentan un gran sistema conjugado de electrones π , que permite que la conductividad se incremente y se encuentre en el rango de materiales semiconductores. Sin embargo, uno de los problemas de estas moléculas, es el inconveniente de su insolubilidad en muchos solventes. Debido a ello se plantea su copolimerización con un polímero polar, poli(óxido de etileno), para conferirle un carácter anfifílico. Esta estructura manifiesta un ordenamiento liotrópico propiciado por los sustituyentes anclados a los oligómeros de ftalocianinas metálicas, lo que propiciaría arreglos de tipo discótico columnares y cuya aplicación inmediata sería en la generación de nanocables semiconductores a partir de moléculas orgánicas. Por consiguiente, en el presente trabajo se llevan a cabo simulaciones computacionales utilizando el software HyperChem 7.0 (Molecular Mechanics Amber 99 y MM+) para observar y comparar los arreglos tridimensionales que pueden adoptar estos materiales en función de los constituyentes del copolímero [el tamaño y forma espacial del oligómero de ftalocianina metálica (Cu_2^+) y el tamaño de cadena del poli(óxido de etileno)]. Dichos resultados se contrastan con los obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) de algunas muestras de tales copolímeros que fueron puestos en solución e inmovilizados a una matriz de sílica mediante la técnica sol-gel.

ANÁLISIS MECÁNICO DE MATERIALES POLIMÉRICOS ENTRECRUZADOS SOMETIDOS A CARGA POR FLEXION UTILIZANDO LA TÉCNICA EXPERIMENTAL LLAMADA FOTOELASTICIDAD (ID 253)

Enrique Alejandro Ovando¹, Luis Ángel Palma Domínguez² y Dr. José Manuel Vázquez Rodríguez³

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT) EJ. Aquiles Serdan Paraíso, Tabasco
¹kique_lindo67@hotmail.com, ²luigui_8618@hotmail.com, ³jmvazquez@ujat.mx

Resumen- En este proyecto se pretende obtener las propiedades mecánicas de la resina epoxica DER 331 entrecruzada con ANCAMINE 1768 mediante la utilización del método experimental denominado fotoelasticidad, al igual que la obtención y análisis de patrones fotoelásticos de esfuerzo para una probeta sometida a carga.

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 esfuerzos.

Para ello fue necesario la fabricación de un polariscopio que permitiera observar la distribución de la carga a través de la probeta.

La resistencia es una medida importante, que determina la cantidad de carga que es capaz de soportar un material antes de llegar a la fractura.

El análisis de dichas propiedades mecánicas es de gran importancia en las líneas de investigación de Ingeniería química, para la realización de este proyecto fue indispensable la utilización de una maquina de pruebas universales tipo INSTRON – 3384, acoplado a una computadora mediante un software llamado BLUEHILL, la cual nos permite aplicar carga a las probetas.

Sección experimental y fundamento teórico

Se usó una resina epóxica a base de bisfenol-A de nombre comercial DER 331 de DOW Chemical. El agente de entrecruzamiento empleado tiene el nombre comercial de ANCAMINE 1768 distribuida por AIR PRODUCTS. Las probetas para la geometría de flexión, fueron obtenidas empleando un molde específicamente diseñado para este propósito.

El proceso de curado para todas las probetas se realizó en condiciones de humedad controlada a temperatura ambiente con un tiempo de curado de tres días.

Resultados y Discusión

El diseño original de los moldes fue modificado para lograr la obtención de probetas individuales, debido a que la metodología inicial para la obtención de probetas no proporciono un resultado satisfactorio, provocado por la fragilidad de la resina. No obstante se obtuvieron buenas propiedades mecánicas de la resina.

Tabla 1. Propiedades mecánicas obtenidas por la maquina de pruebas universales tipo Instron

	Longitud del indicador axial (origen de deformación) (mm)	Carga al Rotura (Estándar) (N)	Deformación por traccional Rotura (Estándar) (mm/mm)	Esfuerzo de traccional Rotura (Estándar) (Pa)
1	100.000	1,361.466	0.028	10,014,801.979
2	100.000	409.431	0.048	2,658,889.294
3	100.000	852.520	0.057	7,504,762.650

	Módulo (Automático de Young) (Pa)	Esfuerzo real al Rotura (Estándar) (Pa)	Anchura (mm)	Espesor (mm)
1	425,557,119.718	10,298,768.145	11.36667	11.96000
2	324,039,698.826	2,785,269.514	12.56000	12.26000
3	375,610,772.360	7,931,783.746	10.34300	10.98300

Figure X



Figura 1. Patrones fotoelásticos de una probeta. sometida a carga por flexión.

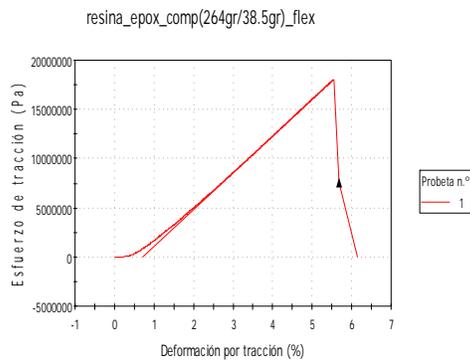


Figura 2. Grafica de esfuerzo & deformación

Conclusiones

Las propiedades mecánicas demostraron que las probetas obtenidas de la mezcla de resina y el agente de entrecruzamiento pueden ser utilizadas en la sustitución de materiales sintéticos y algunas maderas en donde se requieran cargas ligeras.

Agradecimientos

Al Dr. José Manuel Vázquez Rodríguez; al M.C Miguel Ángel Hernández Rivera (Director de la División Académica de Ingeniería y Arquitectura) y a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Referencias

1. Jones Robert M. Mechanics of composite materials. First edition, International student edition. Cap 2, **1980**, 37-43.
2. Stevens Malcom P. polymer chemistry. An introduction. Second edition, cap 11, **1990**, 360-379.
3. Froch M.M. Ph. D. Photoelasticity vol I, John Wiley and Sons, Inc. New York, **1947**.
4. Cloud Gary Optical Methods of Engineering Analysis. Part I Optics and interferometry. Michigan State University Cambridge University Press **1998**
5. Kobayashi Albert S. Handbook on experimental mechanics. Second revised edition **1993**.
6. P. J. Herrera Franco Venkatesh Rao, Laurence T. Drzal. Bond Strength measurement in composites analysis of experimental techniques. Composites Engineering. 2, **1992**.
7. Pothan A. L., Sabu T., Neelakanton N. R. Journal of Reinforced Plastics and Composites 16 (1997)744-765.
8. Raj R. G., Kokta B.V., Nizio D Journal of Applied Polymer Science 45(1992)91-101.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF DIFFERENT CONCENTRATIONS OF ASPHALTS- SBS POLYMERS BLENDS

Medina-Torres Luis¹, Calderas Fausto^{1*}, Herrera-Valencia Edtson Emilio¹, Herrera-Najera Rafael¹

¹ Facultad de Química, E, Universidad Nacional Autónoma de México, C.P.04510, México., D. F. -
luismt@servidor.unam.mx, *faustocg@correo.unam.mx, emilio_ed@hotmail.com, rherrnaj@yahoo.com

Resumen

Considerable effort has been dedicated to explain the capacity of styrene-butadiene-styrene block (SBS) for asphalt modification. Considering the emulsion model, it is considered that SBS-modified asphalts (SBS-MA) are composed by a polymer-rich and asphaltene-rich phases embedded in maltenes. The former is a maltene-swelled SBS, while the latter is constituted by micelles of asphaltene stabilized by resins. It is well known that the polymer-rich phase plays an important role in determining the mechanical properties of the SBS-MA. However, there are not many systematic studies concerning the maltene-polymer interaction. In this work, maltenes were obtained from AC-20 asphalt (PEMEX, Salamanca) by means of the standard n-heptane separation process. Maltenes were mixed with different amounts of SBS. The better understanding of thermo-mechanical behavior of this kind of blends is aimed to provide useful information for SBS-MA formulations. The objective of this work was to study the linear viscoelastic behavior of the mixtures having low (0.25, 1.00, and 2.00% w/w) and with high (40, 60 and 80% w/w) SBS concentration at different temperatures (20-120 C). The rheological measurements were made with an AR2000 rheometer, using parallel plates (25 mm diameter; 0.5 mm gap). It was observed that all SBS-MA at low count of polymer exhibited a predominantly viscous behavior ($G'' > G'$), and that considerable change in the rheological properties of the SBS-MA take place at polymer concentration of 1.5 w/w % at differences with at high cont of polymer exhibited a predominantly elastic character ($G' > G''$). Also, results from fluorescence microscopy analysis show that all SBS-MA investigated are heterogeneous materials, in which the morphology of the polymer-rich phase depends on the amount of polymer.

Introduction

Nowadays, the development of elastomeric alternatives has allowed modifying asphalt with better results. Modified asphalt is a mixture consisting of two main components: asphalt and polymer modifier (i.e. SBS in this research). As a result, the rheological behavior of the mixture depends of the dispersion efficiency of the polymer within the asphalt. The asphalt is considered as a compound formed by two phases: a maltenic phase containing low molecular weight components, and an asphaltene phase, high molecular weight components [1, 2]. It is important to point out that the modifying polymer interacts with the maltene fraction, either by swelling or dissolving facilitating its incorporation. Asphalts with improved thermomechanical properties can be formulated by integrating polymer molecules (such as SBS) in the asphalt structure [3]. The resultant biphasic morphology and the molecular interactions between the polymer molecules in asphalt components seem to be the cause of the change in the studied properties of the asphalt. The main effect of adding polymers to asphalt is the change in the viscosity-temperature relationship [3].

Particularly, polymers such as SBS combine the properties of thermoplastic and elastomer materials, commonly known as thermoplastic rubbers. This type of polymers are rigid below its vitreous temperature, T_g , and deformable over that temperature. Polymer structure can be represented by a series of polymer chains crosslinked; this crosslinking chains provide stiffness to the polymer making it difficult for the molecules to move. The polystyrene domains act as a physical crosslinker building elastomeric networks [4, 5].

Polystyrene is a hard resistant plastic that imparts the SBS its durability. Polybutadiene is similar to rubber so that it imparts to SBS its rubbery properties. Furthermore, polystyrene chains tend to join and form large entanglements. When a styrene group of a SBS molecule joins one of those large flocks and the other polystyrene sector of the same molecule joins to another entanglements, diverse entanglements are then joined together with polybutadiene chains [6]. This structure confers the material the property of maintaining its shape even after being stretched. The SBS is obtained through a real intelligent chemistry by using a living anionic polymerization. The rheological characteristics of this sort of mixtures are some of the essential criteria in the development of new mechanical properties such as decreasing the material toughness to a degree that reduce crack formation. The rheological behavior will depend on the degree of dispersion achieved of the polymer in the asphalt [6]. Within the chemistry of the asphalt it should be emphasized that only the maltene fraction will interact with the polymer modifier either by swelling or dissolving it, facilitating the polymer incorporation in the bulk [7, 8]. The main factors that determine the degree of such incorporation are: chemical nature of the asphalt (origin), molecular characteristics of the polymer modifier, and production conditions of the polymer modified asphalt, time, temperature, homogenization level of the mixing procedure, storage conditions and application [9]. The objective of this work was to study the linear viscoelastic behavior of the mixtures having low (0.25, 1.00, and 2.00% w/w) and with high (40, 60 and 80% w/w) SBS concentration at different temperatures (25-120 °C), within a mechanical sight behavior of high importance for diverse industrial application.

Experimental

The separation of the maltene fraction from the asphalt was carried out according to the procedure proposed in ASTM D3279-90 and ASTM D4124-86. Such method consists in treating a known asphalt amount with n-heptane in a ratio 10ml n-C₇/g of asphalt in an Erlenmeyer flask. The PEMEX Salamanca refinery, Mexico, provided the asphalt. The flask is set in a heating plate with continuous agitation and connected to a reflux system. The mixture is slowly heated up to 90°C and maintaining such temperature during 2 h until phase separation occurs: the maltenic phase dissolved in the n-heptane and non-dissolved asphaltenes. Filter paper is used to separate the asphaltenes from the maltene filtrate which is reintroduced to the initial flask and distilled at 98°C and atmospheric pressure. The n-heptane is obtained from the distillation and a maltene concentrate becomes the bottom. The maltene solution is recollected in aluminum recipients and treated at 100°C during a 12 h period to eliminate the n-C₇ residuals.

2. SBS preparation

Polymer SBS was prepared by an anionic solution process; this method is based on the use of n-butyl lithium and cyclohexane as beginner and solvent, respectively. Polymer SBS is a

block copolymer commonly used for asphalts modification, and it is composed by styrene-butadiene-styrene chains. The composition is showed in Table 1

Polymer	Physical composition	Mn (g/mol)	IP	% styrene (Final polimer)	Tg (°C)	Tm (°C)	?H (J/g)
SBS	Triblock	158000	1.29	23	-68	21	18

Table 1. SBS characterization

3. Maltene-SBS (low concentration) mixtures preparation

The formulations were designed to maintain rational numbers in the concentration of the polymer modifier with respect to the asphalt: 0.25, 0.35, 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0% (w/w). Thus, fractional concentrations of polymer were used as shown in Table 2.

All material included 70g of maltenes which were originally placed in a metallic recipient (5cm diameter and 10cm deep) heated in an oil bath with agitation (IK impeller, Yellow Line Ost 20 digital) at around 100°C. The temperature was stabilized at 160°C and the agitation was increased to 275 rpm. The SBS is gradually added and agitation and temperature are maintained for three additional hours. At the end of the agitation, samples for rheometer tests were prepared by pouring the polymer modified maltenes on wax paper and frozen in order to avoid segregation.

SBS (% w/w)	Polymer (g)
0,25	0,1754
0,35	0,2459
0,5	0,3518
1	0,7071
1,5	1,0660
2	1,4286

Table 2. SBS concentrations, based on 70g of maltene-polymer mixture.

4. Maltene-SBS (high concentration) mixtures preparation.

Formulations that were designed in order to have 2 g of mixture maltene-SBS are shown in Table 3. SBS was measured (weighted) and dissolved in cyclohexane (1:10) for better maltene-SBS blending and dissolving. The cyclohexanne is used only for dissolving purpose. The maltene is gradually added and agitation and temperature constant are maintained for three hours. At the end of the agitation, samples for rheometer tests were prepared by pouring the polymer modified maltenes on wax paper and frozen in order to avoid segregation.

SBS (% w/w)	SBS (g)
100	2
80	1,6
60	1,2
50	1
40	0,8

Table 3. SBS/maltenes high concentration mixtures.

5. Fluorescence microscopy

Fluorescence microscope was used with the rheological results to observe the components compatibility (low concentration only). In this technique, the sample is illuminated with a small wavelength light; some of which is absorbed by the sample and re-emitted as fluorescence. The wavelength of the re-emitted light is larger than that of the incident light. The optical result is seen in pictures as dark and light zones where the light ones are the polymer and the dark ones are the maltenes only at low concentration mixtures preparation. An electronic microscope (model Axiolab, U.S.A.) equipped with a 30W lamp at 390-420nm and a luminous field diaphragm was used. A 20X objective provided only black and white images. The image analysis is carried out at least by triplicate in each single sample (Vargas Zavala Aida V.200) [4].

6. Rheological characterization of the copolymer-maltene blends

Samples prepared were located in a stress-controlled TA rheometer equipped with parallel plates of 25mm diameter and a gap = 0.5mm for all samples. All the tests were test at least by duplicate. The rheometric tests were analyzed in oscillatory shear flow within a frequency range of 1-300 1/s at a deformation within the linear viscoelastic region previously determined (<15%) for all the experimental conditions tested (0.25-2 % and 40-80% w/w, temperature 25-120°C). The tests included the monitoring of the storage and viscous moduli; these kind of experiments at small deformation provide information of the material at very short observation times (0.1 to 100s), although during the experimentation only 2 o 3 logarithmic decades can be covered. The material is subjected to a oscillatory sinusoidal stress (or deformation) at a given frequency (rad/s). The difference between the stress and the deformation as well as the strain amplitude (or stress) are measured and used to determine the materials functions.

Results and Discussion

1. Maltene-SBS (Low concentration)

The dynamic-mechanical spectra showed rich rheological behavior for the samples of maltenes and the SBS copolymer. The G' and G'' are shown at a reference temperature of 50°C where the behavior is very similar for almost all samples, except the 2% (w/w) whose behavior shows an increment of both moduli with concentrations. These mechanical spectra suggest a structure change at a 2% (w/w) concentration where a strong polymeric network develops with increased stability to flow (Figure 1). These results are in agreement with the

fluorescence images where some interactions between the polymer and the maltenes can be observed, these interactions increase with concentration by forming a denser and compact structure on the maltenic matrix, but without evidence of phase compatibility. It is important to mention that at low concentrations (< 0.5% w/w, Figures 2a and 2b) the polymer is dispersed within a large continuous phase (maltenes) whereas at high concentrations (> 1.0 % w/w, Figures 2c and 2d), the polymer forms a continuous network absorbing the maltenes and swelling to take a compact structure.

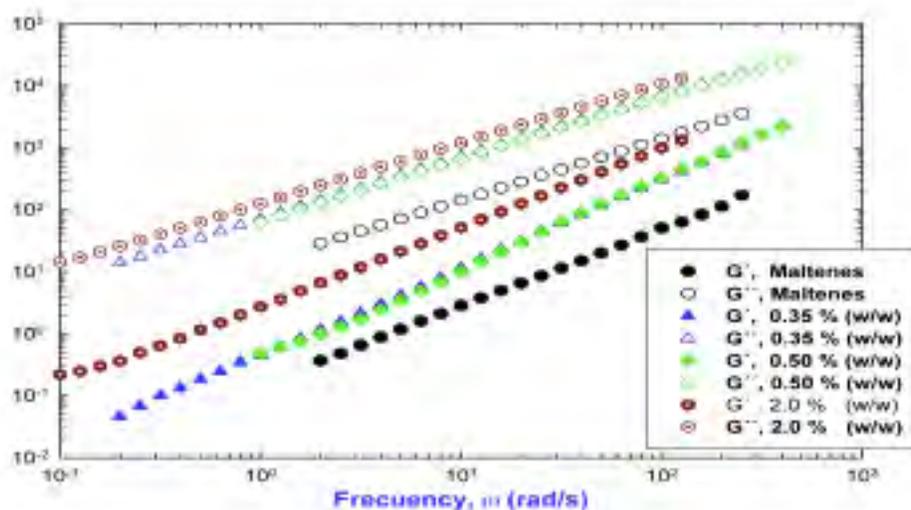


Figure 1. Dynamic-mechanical spectra for maltenes and several SBS polymer concentrations at a reference temperature of 50°C.

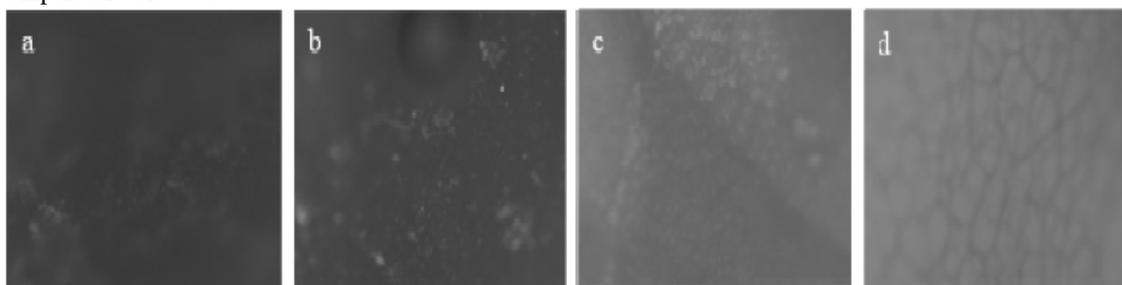


Figure 2. Fluorescence microscopy images at a) 0.25, b) 0.5, c) 1.0, d) 2.0 %, w/w of SBS.

1.1. Master curves

The results from the master curves show the effect of the concentration on the G' and G'' moduli, noting a dependency of the moduli with respect to frequency in all the samples. G' and G'' show similar trends, that mean, the mechanical response (G' and G'') is more stable when a more concentrated dispersion is attained (Figures 3 and 4). These spectra, at low frequencies and low temperatures, show small differences in the rheological moduli at low concentrations (< 1% w/w). This indicates that the dispersed phase is controlling the rheological behavior of the sample. This dependency on the frequency follows a power-law type of the sort $G' \propto \omega^n$ ($n < 1$) which is typical for representing the behavior of viscoelastic liquids rather than viscoelastic solids.

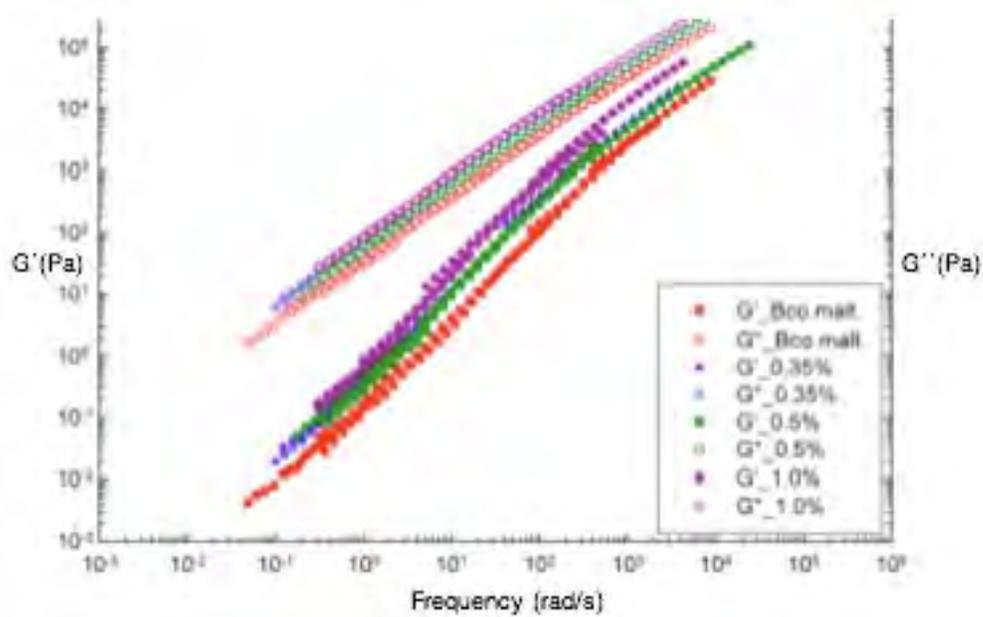


Figure 3. Master curves (TTS) of SBS-triblock maltenes mixture (at 1 %, w/w) for dynamic mechanical spectra.

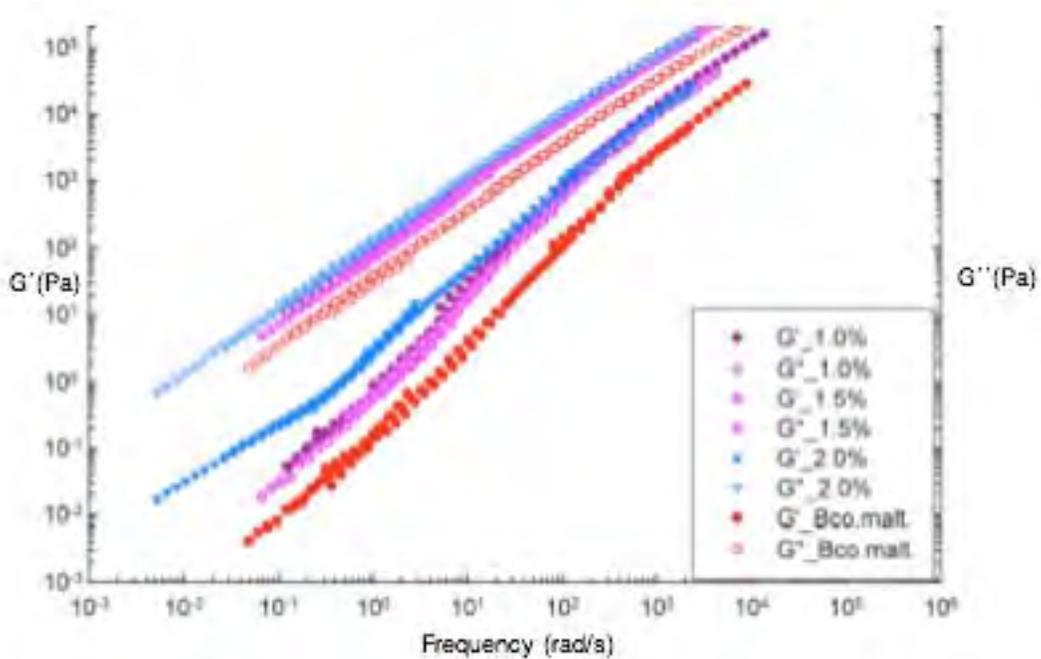


Figure 4. Master curves (TTS) of SBS-triblock maltenes mixture @ 2.0%, (w/w) for dynamic mechanical spectra.

The results present higher elastic behaviors at high polymer concentrations (> 1.5 %, w/w) than at lower concentrations (maltenes, 0.25, 0.35, 0.5 y 1.0 %, w/w). These phenomena can be due to a tridimensional network development when high polymer concentrations are handled which in turn provide the mixture with increased stability. These behaviors are

possibly the result of several structural arrangements induced by the test conditions, and that finally translate into different mechanical properties.

1.2. Han Diagram

The Han diagrams (Figure 5) show that the elastic component of the samples increases at high polymer concentrations (>1.0 %, w/w). The viscous component is basically the same at low concentrations (maltenes, 0.25, 0.35 y 0.5% w/w). The 2% sample exhibits a more elastic character (a more stable polymeric network), specifically at low times (high frequencies) under the conditions of the tests.

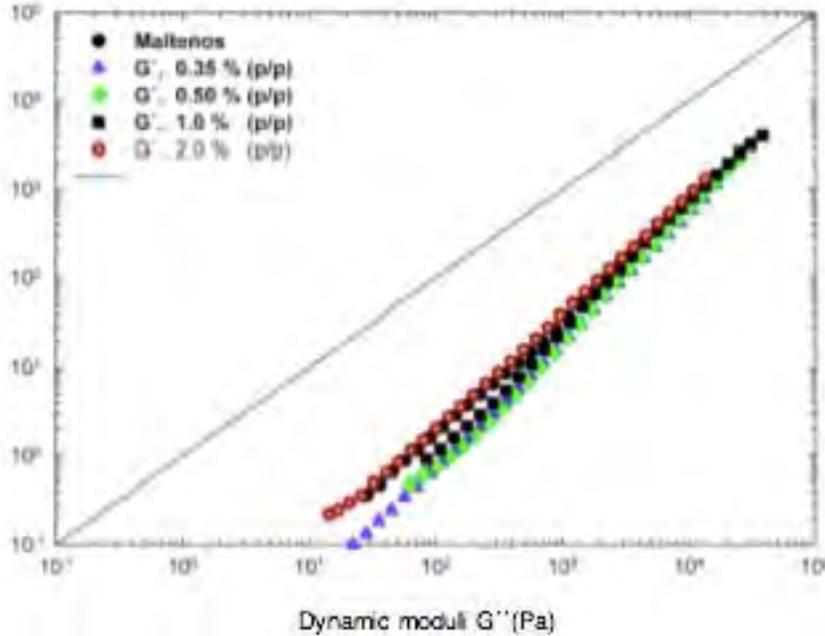


Figure 5. G' and G'' moduli evolution at several concentrations. Han Diagram.

1.3. Activation energy at low concentration (SBS-Maltenes)

To analyze the influence of the temperature on the viscosity limit under zero shear flow (~0 rad/s), the rheological behavior has been fitted to the Arrhenius equation, similarly to what was reported by Gallegos Crispulo (2001) [3] within a temperature interval of 25°C-80°C. The model is:

$$\eta_0 = \eta_{0-298} \exp\left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$$

Where E_a is the activation energy, η_0 is the viscosity limit at zero shear, and T_0 a reference temperature of 298°K. The Arrhenius equation only describes the behavior of the temperature at zero shear within the stated temperature interval. Table 4 shows how the E_a increases at high concentrations due to the addition of the polymer. This represents the energy involved on the developing of a polymer stable network. This is in agreement with the results shown before.

Concentration	Ea (kJ/mol)	r ²
% / ω	5 (rad/s)	
Maltenes	110.3850	0.9859
0.25	116.7405	0.9886
0.35	115.8390	0.9917
0.50	116.4459	0.9856
1.0	118.0800	0.9929
1.5	117.2463	0.9911
2.0	124.1882	0.9915

Table 4. Activation energy values as the polymer concentration increases.

2. Maltene-SBS (High concentrations)

Thermo-mechanical behavior is showed in Figures 6 and 7 ; these behavior are similar in 40-60%,w/w SBS concentration, nevertheless reological behaviors changes in 60-80%,w/w concentrations in which G' and G'' modulus are higher than low concentrations, and similar to SBS behavior predominating elastic moduli (G') versus viscous moduli (G'') showed on master curves (G'>G''). A crossing point of G 'and G'' is observed at high frequency (i.e short times). This type of rheological behavior is important for predicting conformational changes (i.e. relaxation times) in the net. These viscoelastic behaviour due probably by SBS is the continuous phase of mixtures, establishing thermo-mechanical properties nevertheless maltenes have influence in mixture according to micelar design, decreasing dynamic behavior when maltenes concentration increases and also are dispersed in a polymer matrix.

Reological behavior is ruled by the polymeric net, which is flux stable in temperatures 100-140°C. In high polymeric concentrations exist an intercrossing between curves that is different when concentration is increasing, due to changes in thermo-mechanical properties (Figure 7).

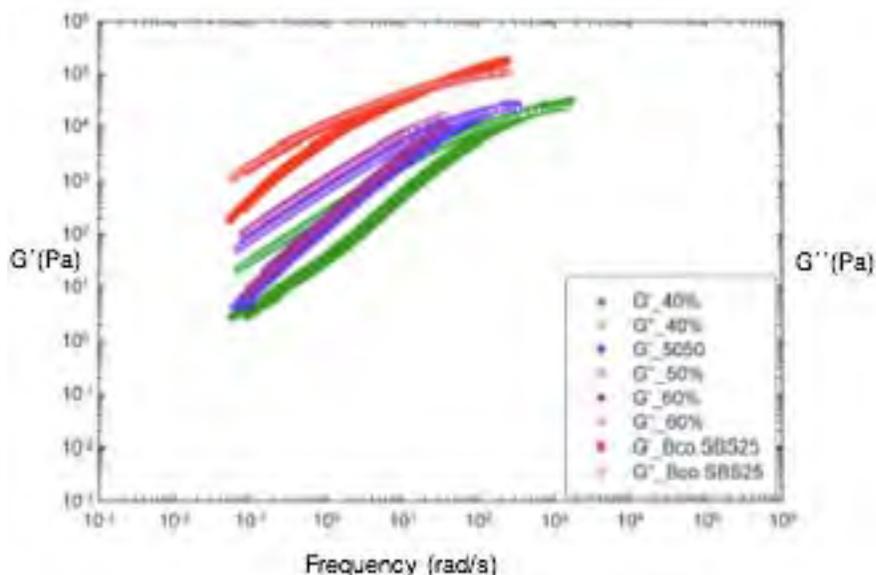


Figure 6. Master curves (TTS) of mechanical dynamic spectra for SBS/maltenes mixtures at high polymer concentrations (40-60%).

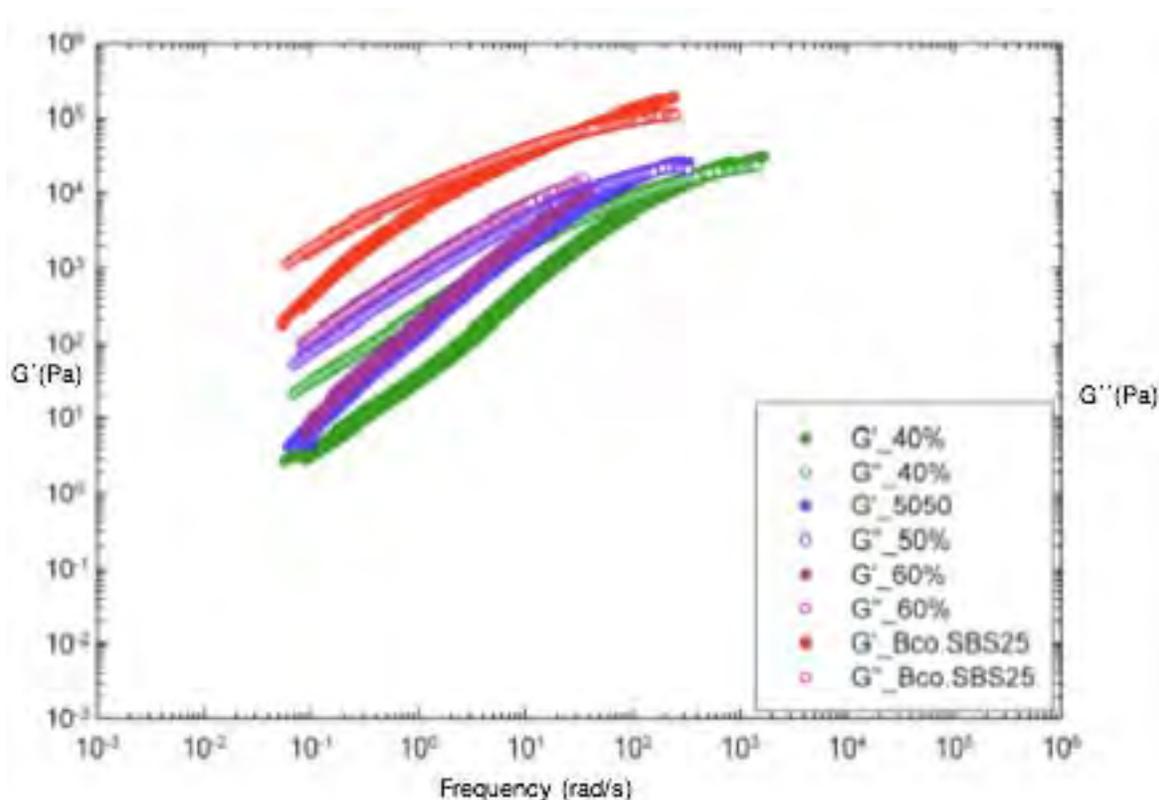


Figure 7. Master curves (TTS) of mechanical dynamic spectra for SBS/maltenes mixtures at high concentrations (60-80% w/w)

Conclusions

Low concentration of SBS in the mixture

Maltenes modified polymer showed characteristic viscoelastic behaviors, where the viscous character dominates, $G'' > G'$. We might conclude that the mechanical properties of maltenes, when it is modified with SBS triblock copolymers, present a markedly more elastic character at concentrations higher than 1.5% w/w. The system investigated here is compatible and thermorheologically stable.

It can be inferred that the mechanical properties of the modified asphalt will change according to the network formation at low concentrations of the polymer modifier.

The results of rheology and fluorescence microscopy show that even at low concentrations a network is developed whose strength depends on the polymer concentration in the maltene fraction. This polymeric network dictates the final thermomechanical properties.

High concentration of SBS in the mixture

SBS polymer and its mixtures at high concentrations show a predominating viscous behavior ($G'' > G'$), increasing elastic component at low frequency ($< 10^2$ rad/s), nevertheless viscous component is predominant.

A crossing point of G' and G'' is observed at high frequency (i.e. short times). This type of rheological behavior is important for predicting conformational changes (i.e. relaxation times) in the net. The viscoelastic behavior on these mixtures are ruled by a polymer phase when maltenes are the dispersed phase in a biphasic model, concluding that mixtures have a similar flow and consequently a stable polymeric network where increase concentration of modifier polymer and increase viscoelastic answer, making mixtures more resistant to deformation, even in high temperatures due to poliestirene intercrossing network.

It can be inferred the conditions for having more industrial applications at wide conditions for mixtures.

References

1. Polacco G., Biondi D., Stastna J., Vlachovicova Z., Zanzotto L., *Macromol. Symp.*, **218**, 333, (2004).
2. Stastna J., Zanzotto L., Vacin O.J., *J. Colloid Interface Sci.*, **259**, 200, (2003).
3. García-Morales M., Partal P., Navarro F.J., Martínez-Boza F., Gallegos C., González N., Muñoz M.E., *Fuel.*, **83**, 31, (2004).
4. Polacco, G.; Muscente, A.; Biondi, D.; Santini, S. *Eur Polym J*, **42**, 1113, (2006).
5. Becker Y., Müller A.J., Rodríguez Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 1772. (2003).
6. Hyong-Jun K., Yongsok S. *Langmuir*, **19**, 2696, (2003)
7. Carreau P.J., Bousmina M., Bonniot F., *Can. J. Chem. Eng.*, **78**, 495, (2000).
8. Lacroix C.; Bousmina M.; Carreau P.J.; Favis D, *Polymer*, **37**, 2939, (1996).
9. Bousmina M. ; Bataille P. ; Sapieha S. ; Schreiber H.P. *J. Rheol.*, **39**, 499, (1995)

OBTENCIÓN DE CARBURO DE SILICIO A PARTIR DE MATERIALES POLIMÉRICOS NATURALES

Cesar Luna Cotero y Arturo Zizumbo López

Centro de graduados e investigación en Química, Instituto Tecnológico de Tijuana, cesarbonds007@hotmail.com, azizumbo@tectijuana.mx, Blvd Industrial S/N. Tijuana, B. C. 22500, México.

Resumen-El carburo de silicio es un material con excelentes propiedades termomecánicas, lo cual ha incrementado notablemente sus aplicaciones. Actualmente la mayor parte de carburo de silicio se obtiene en reacciones con temperaturas mayores a los 2000 °C. Investigaciones recientes se han enfocado en la obtención de carburo de silicio partiendo de materiales poliméricos naturales (celulosa) de diversas fuentes como henequén, hoja de plátano, bambú y bagazo de caña entre otros, y a temperaturas que apenas sobrepasan los 700 °C. En este caso, la fibra recibió un tratamiento alcalino para eliminar hemicelulosas y lignina, lo que permite reducir de tamaño las fibras, pretendiéndose obtener tamaños nanométricos, posteriormente se hizo reaccionar con diversos silanos en THF como solvente, se secaron y se sometieron a tratamiento térmico hasta 900 °C en atmósfera inerte, lo cual permitiría la formación del carburo de silicio.

Introducción

El carburo de silicio (SiC) es un compuesto sintético producido a partir de silicio y carbono, descubierto desde hace casi 120 años tratando de producir diamantes artificiales. Los métodos de obtención de carburo de silicio en la actualidad son muy similares a los desarrollados en 1891 cuando fue descubierto. Se coloca alrededor de un conductor de carbono, una mezcla de sílice y carbono en forma de coque, se hace pasar una corriente eléctrica a través de un conductor llevándose a cabo una reacción donde se obtiene el carburo de silicio y el monóxido de carbono gaseoso. El SiC se obtiene en forma de cristales y una corrida puede durar varios días y alcanzar temperaturas de más de 2000 °C [1-4].

Las fibras naturales agroindustriales pueden ser una fuente importante de carbono para la obtención de materiales de alto comportamiento. Así, la combinación de fibras con compuestos de silicio, es una alternativa viable para la producción de fibras modificadas, que por tratamiento térmico pueden conducir a la restructuración de sus cadenas para generar carburo de silicio.

La fibras de bagazo de caña está compuesta por cadenas largas de celulosa agregada en fibrillas de hasta una micra de longitud, Contiene además, hemicelulosas, las cuales son cadenas más cortas que interconectan las fibrillas, mientras que la lignina desempeña el papel de matriz que embebe a las fibras de celulosa. El peso molecular de la celulosa del bagazo esta en el rango de 150,000-350,000 g/mol, aunque estos valores deben ser tomados con reserva dado la imposibilidad de aislar la celulosa sin degradarla. Desde el punto de vista cuantitativo, la presencia de la celulosa en el bagazo es semejante a la de todas las maderas, en un orden del 41 al 44% [5].

Es conocido que las fibras naturales pueden degradarse y reducir su tamaño por tratamientos químicos en medios alcalinos o ácidos. Este método consiste en extraer la hemicelulosa y la lignina que cubre a las cadenas de celulosa. Como consecuencia de esta

extracción, las fibras de celulosa sufren defibración y degradación, lo que conduce a la reducción de tamaño. Durante su tratamiento térmico en atmósferas controladas (pirólisis), las fibras sufren pérdidas de peso y restructuración de cadenas que pueden conducir a la generación de nuevos materiales en tamaños diminutos. Aprovechando este último efecto, En este trabajo se pretende obtener carburo de silicio naestructurado (nanofibras, o nanopartículas) a partir de bagazo de caña modificado con compuestos de silicio que puedan utilizarse posteriormente como material de refuerzo en la obtención de materiales compuestos. Una de las principales ventajas de este método, es la utilización de fibras naturales obtenidas como desechos, que en combinación con compuestos de silicio, permitirá obtener carburo de silicio a temperaturas moderadas.

Sección Experimental

Las fibras de bagazo de caña fueron lavadas y secadas para eliminar polvo y suciedad superficial. Para la eliminación de ligninas y hemicelulosas, las fibras se sometieron a un tratamiento alcalino en algunos casos y ácido en otros. De las fibras utilizadas se seleccionó la tratada con NaOH 2 M a 90 °C durante dos horas, ya que presenta una gran pérdida de peso y defibración observándose una degradación superficial de la fibra. Esta fibra se hizo reaccionar con diversos silanos como viniltrimetoxisilano (VTMeOxS), diclorometilvinilsilano (DCIMeVS), diclorodimetilsilano (DCIDMeS), y triclorosilano (TCIS), posteriormente se sometió a tratamiento térmico hasta 900 °C. Los Residuos de las fibras obtenidas en el tratamiento térmico fueron analizados por espectrometría infrarroja.

Resultados y Discusión

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 1, la fibra que mostró una mayor pérdida de peso fue la fibra tratada con NaOH 2 M a 90 °C, por lo que ésta fue seleccionada para realizar las reacciones con los silanos.

Tabla 1. Resultados del tratamiento alcalino y ácido.

Tratamiento	Peso inicial	Peso final	Perdida peso
2M	gr	gr	%
NaOH 25°C	1.04	0.7050	32.21
NaOH 60°C	1.03	0.53	48.54
NaOH 90°C	1.02	0.51	50.00
H2SO4, 25°C	1.001	0.81	19.08
H2SO4, 60°C	1.07	0.69	35.51

En la fotografía de la Figura 1 se puede observar la degradación de la superficie de la fibra. Así, en la Figura 1a, se aprecia la superficie homogénea de la fibra, mientras que en la figura 1b se observan algunas microfibrillas que se desprenden de la superficie como efecto del tratamiento alcalino, el diámetro de la fibrilla mostrada en la Figura 1b que se desprende es de aproximadamente de 19 micras. La Figura 1c muestra el aspecto de la superficie de la fibra una vez que ha reaccionado con el silano, el color se torna oscuro y se adhiere material a la superficie. La Figura 1d muestra el aspecto del material residual después de que ha sido sometido al tratamiento térmico, si bien se genera material en forma de polvo, no es detectado por la cámara del microscopio, pero también se generan algunos aglomerados como el que se muestra en la fotografía.

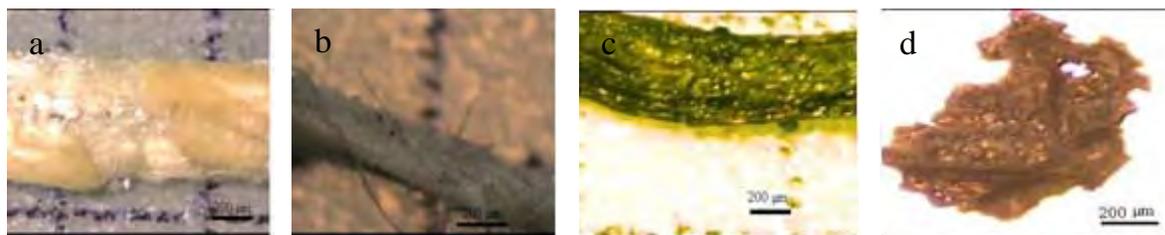


Figura 1. Fibras de bagazo de caña. a) Fibra sin tratamiento, b) Fibra alcalina, c) Fibra silanizada y d) Residuo por tratamiento térmico (TGA).

El análisis termogravimétrico para las fibras de bagazo antes y después del tratamiento alcalino se muestran en la Figura 2. La fibra sin tratamiento presenta una pérdida de peso alrededor de los 100 °C correspondiente a la humedad retenida por la fibra, entre 200 y 400 °C se observa una pérdida notable de peso correspondiente a la descomposición de hemicelulosas, lignina y celulosa, la pérdida de celulosa y ligninas se observa entre 360 hasta los 400 °C. En la Figura 2, el termograma de la celulosa con tratamiento alcalino muestra una desaparición del pico a 320 °C, correspondiente a la hemicelulosa, por lo que se establece que el tratamiento de extracción es efectivo, además de que el residuo se incrementa en un 9 %.

Las fibras alcalinizadas a 90°C fueron modificadas con silanos en proporciones Si:C de 0.5:1, 1:1 y 1.5:1 molar basado en la cantidad de carbono presente en la celulosa. Las reacciones R1 a R3 se modificaron con diclorometilvinilsilano, R4 a R6 con diclorodimetilsilano, R7 a R9 con triclorosilano, R10 a R12 con viniltrimetoxisilano, mientras que las reacciones R13 a R15 corresponden a la fibra tratada con NaOH (2 M) a 60 °C, que reaccionaron con diclorometilvinilsilano. Los resultados de la modificación de las fibras con silanos y sus residuos por análisis térmico se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Fibras alcalinas modificadas con silanos y porcentaje de residuos con tratamiento térmico.

Reacción 90°C	Silano	Relación Si:C	Peso inicial gr	Incremento gr	Incremento %	Residuo en TGA, %
R1	DCIMeVS	0.5:1	0.5053	0.1947	38.53	42
R2	DCIMeVS	1.5:1	0.5154	0.3236	62.79	42
R3	DCIMeVS	1:1	0.5065	0.1566	30.92	42
R4	DCIDMeS	0.5:1	0.506	0.1586	31.34	19
R5	DCIDMeS	1.5:1	0.5011	0.3224	64.34	34
R6	DCIDMeS	1:1	0.5045	0.2009	39.82	25
R7	TCIS	0.5:1	0.512	0.28622	55.90	55
R8	TCIS	1.5:1	0.542	0.2039	37.62	52
R9	TCIS	1:1	0.513	0.186	36.26	52
R10	VTMeOxS	0.5:1	0.5156	0.1976	38.32	51
R11	VTMeOxS	1.5:1	0.5107	0.2414	47.27	63
R12	VTMeOxS	1:1	0.5157	0.1009	19.57	67
R13*	DCIMeVS	0.5:1	0.436	0.2271	52.09	65
R14*	DCIMeVS	1.5:1	0.4861	0.1571	32.32	68
R15*	DCIMeVS	1:1	0.5013	0.2103	41.95	64

*Fibra tratada a 60°C

Las fibras modificadas con silanos fueron sometidas a análisis térmico, mostrando un incremento notable en la cantidad de residuo obtenido (SiC), esto también se puede observar en la Figura 2, donde la línea azul corresponde al residuo del análisis térmico de la reacción con viniltrimetoxisilano (R11, Tabla 2).

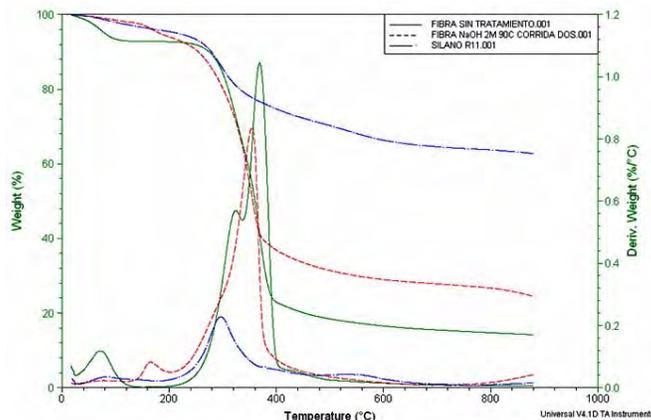


Figura 2. Análisis térmico. La línea verde, fibra sin tratamiento; línea roja, fibra con tratamiento alcalino; línea azul, fibra silanizada.

Las fibras de bagazo también fueron analizadas mediante espectroscopia infrarrojo, la cual se muestra en la Figura 3. Para la fibra natural 3a, se pueden observar las siguientes señales: a 3500 cm^{-1} el estiramiento de OH, en 2900 cm^{-1} los metilenos alifáticos de celulosa, hemicelulosa y lignina, a 1700 cm^{-1} el grupo ester de hemicelulosas y lignina, mientras que alrededor de 1000 cm^{-1} se observa el estiramiento C-O. Para la fibra alcalina 3b, se observan prácticamente las mismas señales. Para el residuo del análisis térmico de las fibras modificadas con silanos 3c, se observa la señal característica para el grupo de Si-O a 1064 cm^{-1} , y la señal a 817 cm^{-1} correspondiente al SiC. La presencia de esta última banda permite confirmar la obtención del carburo de silicio, cuando se modifican con silanos las fibras de bagazo de caña.

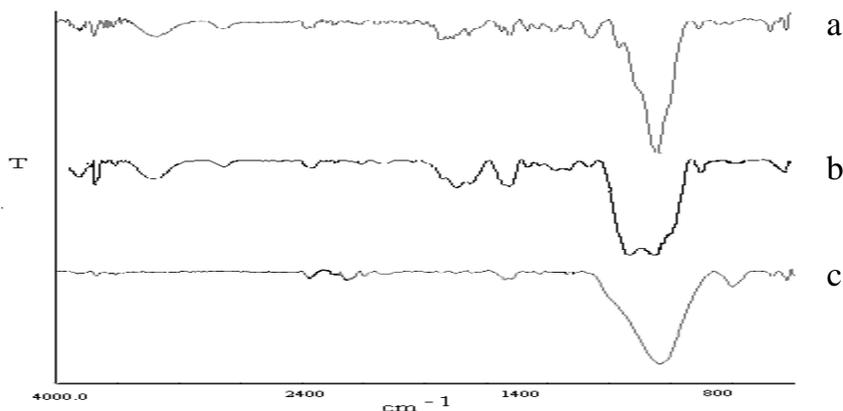


Figura 3 Espectros de infrarrojo: a) fibra natural, b) tratamiento alcalino y c) Residuo análisis térmico.

Conclusiones

Después de someter las fibras de bagazo de caña a tratamiento alcalino, se observó la defibración y una pérdida de peso notable por degradación superficial de material celulósico. La modificación de la fibra con silano pudo observarse debido a la ganancia de peso de las fibras, y aunque existe la posibilidad de que solamente una fracción de silano se haya absorbido a la fibra, la reacción a temperaturas de 900°C en análisis térmico TGA en atmosferas controladas permite asegurar la formación del carburo de silicio por reestructuración del carbono de la fibra con el silano. La formación de SiC pudo observarse por espectroscopia de IR y TGA. Análisis posteriores permitirán confirmar la formación de este material, así como las condiciones para obtenerlo en forma más efectiva.

Agradecimientos

A la DGEST por el apoyo al proyecto.

Referencias

1. http://www.britannica.com/EBchecked/topic/544360/silicon_carbide 2009.
2. W. Weimer, *Carbide, nitride, and boride materials synthesis and processing*, Springer, London, p. 115.
3. <http://nanotechweb.org/cws/article/tech/19739>.
4. Mark, J., *Inorganic polymers*, Prentice Hall, Oxford, 2002.
5. R. Yeri de Coss Pérez, “Fotoinjerto pp en fibras de bagazo de caña y palma usando polisilanos como foto sensibilizadores”. Tesis de Maestría, Instituto Tecnológico de Tijuana, 2004, pp 2-46.

ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD PARA LA OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE COPOLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN POR ADICIÓN DE RADIALES LIBRES, SISTEMA: ACRILONITRILIO-ACETATO DE VINILO, EN REACTOR CONTINUO TIPO TANQUE CON AGITACION

S. V. Vallecillo-Gómez¹, J. C. Tapia-Picazo^{1,2}, A. Bonilla-Petriciolet^{1,3}, C. A. Soto-Becerra^{1,4}

¹ Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Aguascalientes, Ags., México – verovallecillo@yahoo.com.mx;

² Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica - tapiajc65@yahoo.com.mx,

³ - petriciolet@hotmail.com; ⁴ - casoto1960@yahoo.com

La producción de polímeros sintéticos es actualmente una industria de gran importancia debido a la diversidad de aplicaciones en materiales, entre ellos las fibras. En particular, el poliacrilonitrilo (PAN) resulta ser uno de los mejores materiales precursores de fibra de carbón (FC), con la desventaja de que para obtener una buena calidad es necesario incorporar un comonomero durante la polimerización. Es por lo anterior que se ha abordado mediante modelación matemática la copolimerización de acrilonitrilo (AN) - acetato de vinilo (AV) realizando un análisis de sensibilidad que permita verificar la viabilidad de la realización de una optimización matemática. La cinética considerada corresponde a la polimerización de adición por radicales libres, método de solución. El modelo matemático utilizado está basado en el trabajo de Hamer *et al* (1981) aplicado al sistema AN-AV, optimizando los parámetros de las correlaciones de efecto gel mediante Simulated Annealing. Las variables de entrada probadas fueron temperatura, moles de alimentación del monómero AN, relación de comonomero AV y relación de iniciador, para un tiempo de residencia de 12 horas en reactor CSTR, sobre las variables de respuesta de polidispersividad, conversión molar, peso molecular promedio peso, peso molecular promedio número y fracción de comonomero en el polímero. Se observó la existencia de una competencia entre la conversión de los monómeros, el peso molecular promedio del polímero y la polidispersividad dando pauta a la viabilidad de la realización de una optimización matemática multiobjetivo.

Introducción

La producción de polímeros sintéticos comenzó a principios del siglo XX y a partir de la década de 1950 ha estado continuamente en busca de progresos científicos e industriales⁽¹²⁾. Actualmente es una industria de gran importancia debido a la diversidad de aplicaciones en materiales de uso cotidiano en áreas como los textiles, la construcción y aplicaciones especiales. Así, el estudio de los fenómenos que ocurren en los reactores de polimerización resulta necesario, siendo una herramienta útil para tal fin la modelación matemática y la simulación.

Entre los diversos productos basados en polímeros sintéticos se encuentran las fibras, cuya tecnología ha crecido en cuatro tipos genéricos: nylon, poliéster, polihidrocarbón y poliacrilonitrilo⁽⁶⁾. En particular, el poliacrilonitrilo (PAN) es uno de los mejores materiales precursores de fibra de carbón (FC), atractivo por su bajo costo, con aplicaciones en áreas de alta tecnología como en la industria aeroespacial y de defensa. Sin embargo, los homopolímeros de este material producen FC de baja calidad, por eso surge la necesidad de incorporar un comonomero ácido apropiado durante la polimerización^(3,6).

Uno de los métodos de preparación de copolímeros es la polimerización de adición por radicales libres, donde los reactores continuos tipo tanque y los tubulares son los equipos industriales más usados.

En el presente trabajo de investigación se ha abordado el proceso de copolimerización por radicales libres de acrilonitrilo-acetato de vinilo (AV) en reactor tipo CSTR (reactor continuo tipo tanque con agitación) mediante modelación matemática, con el objeto de realizar un análisis de sensibilidad que permita verificar la viabilidad de la realización de una optimización matemática multiobjetivo.

Fundamento Teórico

El mecanismo químico considerado para el sistema de copolimerización por radicales libres AN-VA en solución incluye las reacciones de iniciación, propagación, terminación por combinación de radicales y transferencia de cadena al solvente^(7,5,6), como se muestra en la Tabla 1.

El modelo matemático utilizado para reactor tipo CSTR está basado en el trabajo de Hamer *et al* (1981)⁽⁵⁾ (el cual se muestra en su forma no adimensional en la Tabla 2), la técnica de solución fue tomada como referencia del mismo. Así mismo la técnica de momentos⁽⁸⁾ fue empleada para los parámetros de calidad (polidispersividad y peso molecular promedio).

Para representar el fenómeno de efecto gel (o auto-aceleración de la polimerización) se probó la correlación para el monómero acrilonitrilo de Ross *et al* (1976)⁽⁹⁾ de 5 y 7 variables, así como la propuesta por Friis *et al* (1976)⁽⁴⁾ utilizando datos experimentales para el sistema AN-AV en un reactor tipo batch de laboratorio. La que presentó el mejor ajuste se evaluó con las correlaciones de Friis *et al* (1976)⁽⁴⁾ y Teymour (1989)⁽¹¹⁾ para el acetato de vinilo. Los parámetros de las correlaciones usadas fueron encontrados usando el método de optimización global Simulated Annealing⁽¹⁾.

Los parámetros de efecto gel encontrados se utilizaron para llevar a cabo un análisis de sensibilidad en reactor tipo CSTR, donde las variables de entrada probadas fueron temperatura, moles de alimentación del monómero AN, AV e iniciador (T , M_{1f} , M_{2f} y I_f respectivamente), para un tiempo de residencia de 12 horas (basado en un caso de estudio industrial). Las variables de respuesta evaluadas fueron índice de polidispersividad (PDI), conversión molar (x_1 , x_2), peso molecular promedio peso (M_w), peso molecular promedio número (M_n) y fracción de comonómero en el polímero (F_2).

Resultados y Discusión

La modelación matemática permitió obtener las tendencias de comportamiento del reactor de copolimerización AN-AV tipo CSTR para las variables de respuesta evaluadas PDI , x_1 , x_2 , M_w , M_n y F_2 como se muestra en la Figura 1.

Se observó que la temperatura favorece la conversión de los monómeros y la fracción de comonómero. Sin embargo un incremento en la temperatura de operación aumenta la polidispersividad y disminuye el peso molecular promedio peso, lo cual es no deseable.

Por otro lado, un aumento en la alimentación de acrilonitrilo produce solo efectos negativos en la polidispersividad; el incremento de la alimentación de acetato de vinilo aumenta los pesos moleculares promedio, disminuye la polidispersividad, aumenta la fracción de comonómero, pero disminuye la conversión de los monómeros. La alimentación de iniciador tiene efectos de proporcionalidad respecto de la conversión y la fracción de comonómero que son deseables, no así para los pesos moleculares promedio que disminuyen y el índice de polidispersividad que aumenta, es decir, se comporta de la misma manera que la variable de la temperatura. Lo anterior se resume en la Tabla 3.

Conclusiones

La realización de un análisis de sensibilidad para el sistema de copolimerización en solución por radicales libres, sistema AN-AV, en reactor tipo CSTR permitió verificar la existencia de una competencia entre las variables analizadas. Lo anterior pone de manifiesto la importancia y viabilidad de la optimización multiobjetivo de este sistema.

Tablas y Figuras

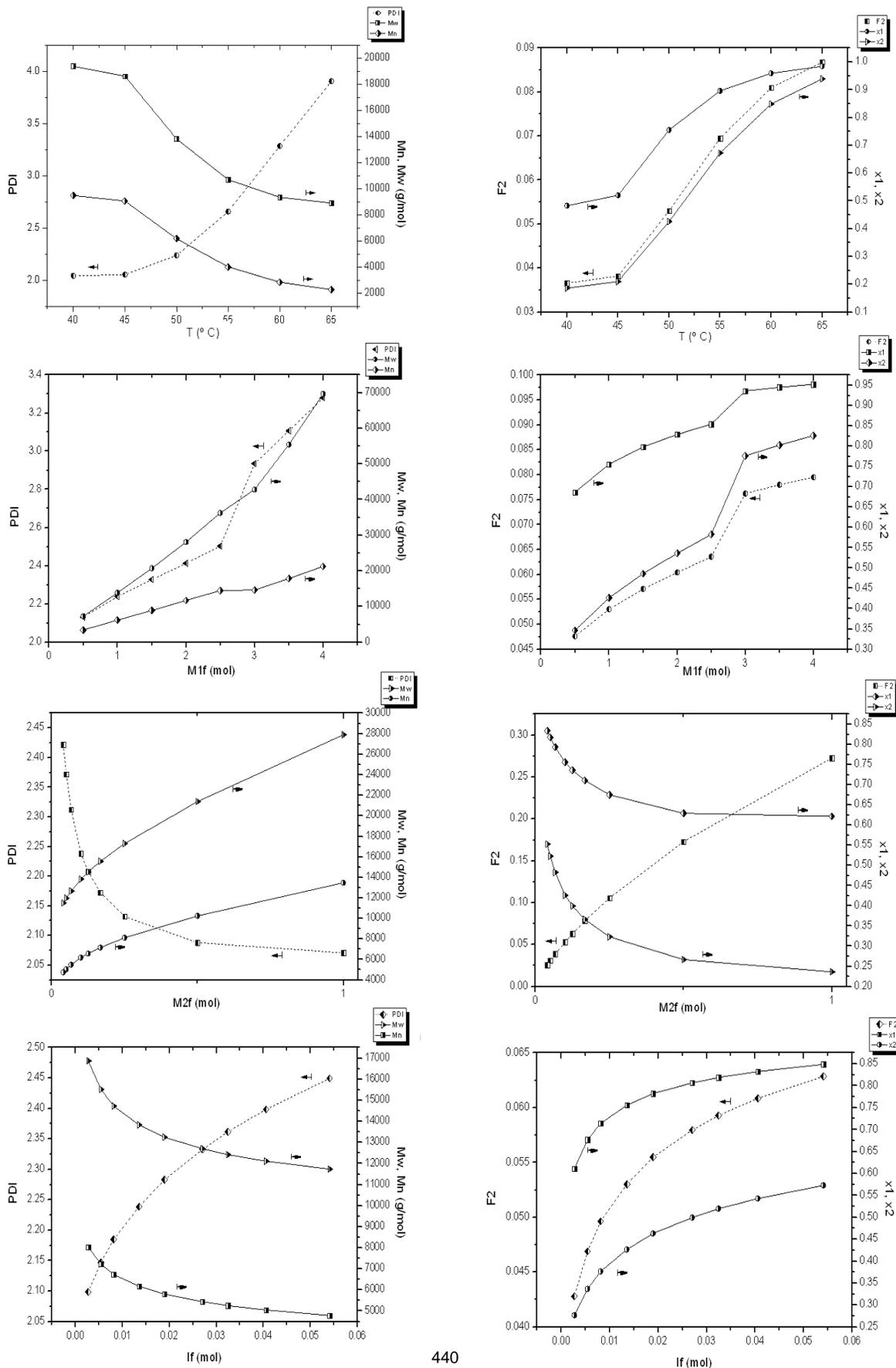
Tabla 1 Mecanismo de reacción para la polimerización por adición de radicales libres, sistema AN-AV	
Iniciación	$I \xrightarrow{k_d} 2A + 2R$ $R + M_1 \xrightarrow{k_{i1}} P_{10}$ $R + M_2 \xrightarrow{k_{i2}} Q_{01}$
Propagación	$P_{n,m} + M_1 \xrightarrow{k_{p11}} P_{n+1,m}$ $P_{n,m} + M_2 \xrightarrow{k_{p12}} Q_{n,m+1}$ $Q_{n,m} + M_1 \xrightarrow{k_{p21}} P_{n+1,m}$ $Q_{n,m} + M_2 \xrightarrow{k_{p22}} Q_{n,m+1}$
Terminación	$P_{n,m} + P_{r,s} \xrightarrow{k_{t11}} M_{n+r,m+s}$ $P_{n,m} + Q_{r,s} \xrightarrow{k_{t12}} M_{n+r,m+s}$ $Q_{n,m} + Q_{r,s} \xrightarrow{k_{t22}} M_{n+r,m+s}$
Transferencia de cadena al solvente	$P_{n,m} + S \xrightarrow{k_{f11}} M_{n,m} + R_1$ $Q_{n,m} + S \xrightarrow{k_{f12}} M_{n,m} + R_1$
Propagación de radicales R ₁	$R_1 + M_1 \xrightarrow{k_{s1}} P_{10}$ $R_1 + M_2 \xrightarrow{k_{s2}} Q_{01}$

Tabla 2	
Modelo matemático para reactor de copolimerización continuo tipo tanque con agitación	
$V \frac{dI}{dt} = (I_f - I)q - k_d IV$	
$V \frac{dM_1}{dt} = (M_{1f} - M_1)q - M_1(k_{p11}P + k_{p21}Q)V$	
$V \frac{dM_2}{dt} = (M_{2f} - M_2)q - M_2(k_{p12}P + k_{p22}Q)V$	
$V \frac{dT}{dt} = (T_f - T)q + \frac{V}{\rho C_p} [(-\Delta H_{p11} k_{p11} P M_1) + (-\Delta H_{p21} k_{p21} Q M_1) + (-\Delta H_{p12} k_{p12} P M_2) + (-\Delta H_{p22} k_{p22} Q M_2)] - \frac{hA_c}{\rho C_p} (T - T_c)$	
$P = \frac{k_{p21} M_1}{k_{p12} M_2} Q$	
$Q = k_p \left[\frac{2f_i k_d I}{k_{t11} \left(\frac{k_{p21} M_1}{k_{p12} M_{21}} \right)^2 + 2k_{t12} \left(\frac{k_{p21} M_1}{k_{p12} M_{21}} \right) + k_{t22}} \right]^{1/2}$	
<p>A_c área de transferencia de calor C_p capacidad calorífica f alimentación h coeficiente de transferencia de calor I concentración de iniciador k_k constante de velocidad de reacción, $k = p_{ij}, t_{ij}, d; i, j = 1, 2$ M_i concentración de monómero, $i = 1, 2$ P concentración total de radicales poliméricos con terminación en M_1 q flujo volumétrico Q concentración total de radicales poliméricos con terminación en M_2 ρ densidad de la solución</p>	<p>t tiempo T temperatura T_c temperatura de enfriamiento V volumen del reactor $-\Delta H_{p_{ij}}$ entalpía de polimerización, $i, j = 1, 2$</p>

Tabla 3
 Relación entre las variables de entrada y variables de salida en el análisis de sensibilidad para reactor de copolimerización tipo CSTR, sistema AN-AV

Variables-entrada	Variables-salida			
	x1, x2	Mw, Mn	PDI	F2
T	α	$1/\alpha$	α	α
M1f	α	α	α	α
M2f	$1/\alpha$	α	$1/\alpha$	α
If	α	$1/\alpha$	α	α

Figura 1. Resultados del análisis de sensibilidad para reactor de copolimerización tipo CSTR, sistema AN-AV



Referencias

1. A. Corana; M. Marchesi; C. Martini; S. Ridella *ACM TOMS* 1987, 13, 262.
2. G. G. De Alba Pérez de Gracia, Tesis Maestría, Instituto Tecnológico de Aguascalientes, 2010.
3. R. Devasia; R. Nair; K. N. Ninan *Eur. Polymer J.* 2002, 38, 2003.
4. N. Friis; A. E. Hamielec in *ACS Symp. Series* 24 82, 1976.
5. J. W. Hamer; T. A. Akramov; W. H. Ray *Chem. Eng. Sci.* 1981, 36(12), 1897.
6. J. C. Masson, *Acrylic Fiber Technology and Applications*, CRC Press & Marcel Dekker Inc., U.S.A., 1995.
7. W. H. Ray; T. L. Douglas; E. W. Godsalve *Macromol.* 1971, 4, 166.
8. W. H. Ray *Macromol.* 1972, C8(1), 1.
9. R. T. Ross; R. L. Laurence in *A. I. Ch. E. Symp. Series* 72 74, 1976.
10. J. C. Tapia Picazo; A. Jiménez Gutiérrez; H. W. Ray; A. Bonilla Petriciolet, Art. en revisión.
11. F. Teymour, PhD Thesis, University of Wisconsin, Madison, 1989.
12. R.J. Young; P.A. Lovell, *Introduction to Polymers*, Chapman & Hall University Press, Cambridge, Great Britain, 1991.

**QUÍMICA DE RADIACIONES EN POLÍMEROS, POLÍMEROS CONDUCTORES Y SUS
APLICACIONES**

"187" SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS DE ESTIRENO Y VINIL NAFTALENO CON POLÍMEROS DE SILICONA RESISTENTES A LA RADIACIÓN GAMMA.

Giovanni González, giovanni.gonzalez@nucleares.unam.mx, Universidad Nacional Autónoma de México, México, Guillermina Burillo, burillo@nucleares.unam.mx, Universidad Nacional Autónoma de México.

Los productos de silicona han sido usados en una gran variedad de aplicaciones tanto industriales como de investigación; esto se debe a sus excelentes propiedades físico-químicas. Particularmente las siliconas se requieren en plantas de energía nuclear, aceleradores de partículas e incluso en la aeronáutica, por lo tanto se requieren materiales de silicona resistentes a la radiación ionizante y a la temperatura. En este trabajo se emplea un polímero de silicona usado comúnmente como sellador industrial, mezclado con diferentes porcentajes de estireno y 2-vinil naftaleno en Tetrahidrofurano (THF). Los compuestos finales son irradiados a diferentes dosis 50, 100, 200 y 300 kGy (razón de dosis de 8.36 kGy/h) en una fuente de irradiación de rayos gamma de Co60. Después de irradiar a los compuestos se determina la densidad de entrecruzamiento y el módulo de elasticidad correspondiente al entrecruzamiento producido durante la irradiación. La densidad de entrecruzamiento y el módulo de elasticidad se obtienen por hinchamiento en tolueno. La caracterización de los materiales se realiza por las técnicas de infrarrojo (FTIR-ATR), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo otorgado por B. Leal, F. Garcia y T. Ramírez del ICN-UNAM por la asistencia técnica. Este trabajo fue realizado con el apoyo del CONACyT.

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA IRRADIACIÓN GAMMA SOBRE POLIPIRROL SINTETIZADO POR PLASMA

O.G. López^{1,2}, G.J. Cruz¹, M.G. Olayo¹, L.M. Gómez^{1,3}, G. García²

¹Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apdo. Postal 18-1027, D.F., CP 11801 - guillermo.cruz@inin.gob.mx, guadalupe.olayo@inin.gob.mx; ²Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico s/n, Col. ExRancho La Virgen, Metepec, Mex., CP 5214.- geov1er@hotmail.com, gegaromx@yahoo.com.mx; ³Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Química. Paseo Tollocan esq. Paseo Colón, Toluca, Estado de México. C.P. 52000- edrahelios@hotmail.com

Resumen – En este trabajo se estudia el efecto que tiene la irradiación gamma sobre las propiedades estructurales, morfológicas, hidrofílicas y eléctricas del polipirrol dopado con yodo (PPy/I) sintetizado por plasma para su posible aplicación como biomaterial. Las síntesis se realizaron a 13.5 MHz en un reactor tubular de vidrio de 1500 cm³ con electrodos de 6.5 cm de diámetro y bridas de acero inoxidable. El tiempo de síntesis fue de 240 min a 40, 60, 80 y 100W. Los polímeros se obtienen en forma de película delgada adherida a las paredes del reactor. La superficie de las películas es rugosa en su mayoría. Con la irradiación de los polímeros, algunas capas del material se desprenden lo que incrementa su rugosidad. Sobre las superficies se encuentran partículas con diferente dimensión. Los materiales son amorfos y están compuestos de distintos tipos de cadenas cortas y largas, todos derivados del PPy/I. Los polímeros tienen estructura muy similar, presentando grupos funcionales como C=O, N-H y O-H los cuales ayudan a la biocompatibilidad. El ángulo de contacto de los materiales es menor a 85°, lo cual es un factor a favor de su biocompatibilidad. La conductividad de los materiales se encuentra en el intervalo de 1x10⁻¹⁰ a 1x10⁻² S/m. Los polímeros sin irradiar presentan mejor conductividad que los polímeros irradiados.

Introducción

La emisión gamma es radiación electromagnética de longitud de onda menor a 0.01 nm generada por descomposiciones nucleares. Si se toma en cuenta que el diámetro atómico de los principales elementos de los compuestos orgánicos son aproximadamente 100 veces esta dimensión, (en nm: C=1.44, N=1.4, O=1.32, I=2.66) se tiene que la radiación gamma penetra profundamente las nubes electrónicas de los átomos modificando su estructura y enlaces químicos [10].

Los principales cambios en polímeros sometidos a radiaciones gamma son rompimiento de enlaces y generación de radicales libres. Este efecto usualmente produce fragmentación molecular, creación de nuevos enlaces, múltiples muchos de ellos, y entrecruzamiento molecular [11-12]. Desde un punto de vista biológico, la reactividad que produce la radiación gamma en las moléculas es intensa y causa daño a las células. Por estas características, la irradiación gamma es un método común para la esterilización de alimentos, medicinas y equipo médico. Pequeños organismos como insectos mueren a 1 KGy, pero organismos más pequeños como bacterias y virus requieren hasta de 25 KGy para acabar con sus diferentes estados de vida activa y latente.

Tomando en cuenta este proceso, una forma de modificar la estructura y propiedades de un polímero es por irradiación gamma [3-5, 11-12]. En este trabajo se estudia el efecto que tiene la irradiación gamma, en el intervalo de 0 a 40 kGy, sobre las propiedades

estructurales, morfológicas, hidrofílicas y eléctricas del polipirrol dopado con yodo (PPy/I) sintetizado por plasma para su posible aplicación como biomaterial.

Sección Experimental

Las síntesis por plasma de polipirrol dopado con yodo se realizaron con descargas de resplandor a 13.5 MHz en un reactor tubular de vidrio de 1500 cm³ con electrodos de 6.5 cm de diámetro y bridas de acero inoxidable. Un electrodo fue conectado a la salida RF de la fuente que esta combinada con una resistencia de acoplamiento y el otro a tierra.

Se usaron pirrol y yodo, en recipientes herméticos, vaporizados e inyectados de forma separada al reactor a temperatura ambiente y 0.1 mBar. Los vapores se mezclaron libremente en el reactor. El tiempo de síntesis fue de 240 min a 40, 60, 80 y 100 W. Las películas poliméricas se obtuvieron adheridas a las paredes del reactor. Para separarlas se lavaron e hincharon con agua destilada y después se desprendieron de las paredes con una espátula [4, 6, 8-11].

A los materiales obtenidos se les aplicó radiación gamma de cobalto-60 en un irradiador MDS Nordion JS6500 para estudiar la modificación estructural en los polímeros. Se les aplicaron una primera dosis de 18 KGy, se analizaron y después otra dosis de 22 KGy. Al ser acumulativas, la dosis final de 40 KGy. Los materiales se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja, microscopía electrónica de barrido, ángulo de contacto con soluciones de concentración de sales similares a las de la médula espinal y conductividad eléctrica.

Resultados y Discusión

Estructura de los polímeros

La Figura 1 presenta una comparación de espectros infrarrojos de los polímeros con las diferentes dosis de irradiación. La absorción ancha centrada alrededor de 3371 cm⁻¹ incluye a los enlaces N-H de las aminas, a los O-H de la oxidación parcial del material y a los C-H aromáticos del pirrol [35]. Otra absorción relacionada con enlaces C-H esta en 2928 cm⁻¹ e indica la presencia de enlaces alifáticos C-H. Ambas señales tienen intensidad similar en el polímero no irradiado, pero la de los enlaces alifáticos disminuye comparativamente desde la primera dosis de irradiación. Esto sugiere que los enlaces alifáticos -C-H de los posibles fragmentos de monómero originados por las partículas más energéticas en el plasma cambian a =C-H durante la irradiación, lo cual puede ser un efecto secundario de la deshidrogenación del material.

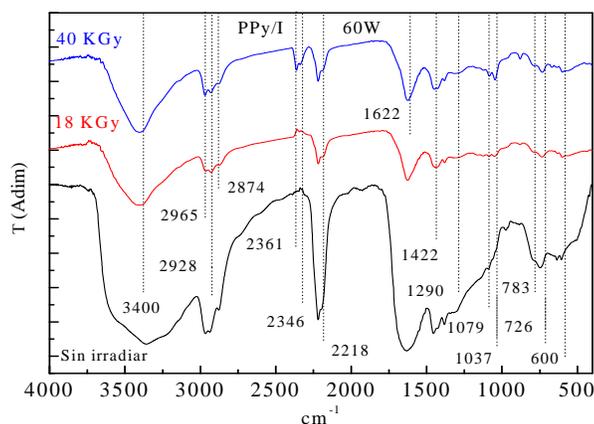


Figura 1. Espectro infrarrojo de PPy/I sin irradiar e irradiado a 18 y 40 KGy.

Los enlaces múltiples, triples ($C\equiv N$, $C\equiv C$) o dobles consecutivos ($C=C=C$), se manifiestan en las absorciones entre 2361 a 2218 cm^{-1} . Los primeros aparecen a 40 KGy , lo cual puede ser otra consecuencia de la deshidrogenación del material. Los grupos C-O se asocian con la absorción en 1037 cm^{-1} , que se incrementan con la irradiación. Los demás grupos no parecen modificarse a nivel importante en los espectros mostrados.

Microcopia electrónica de barrido

La morfología de PPy/I muestra que en general los polímeros están formados por capas compactas y fragmentos irregulares. Con la irradiación se remueven y fragmentan las capas formando agujeros, aberturas y poros. La irradiación no los crea completamente, solo quita parte de las capas, incrementando las irregularidades propias de las capas intermedias, lo cual significa que mientras mayor sea la dosis de irradiación, mayor será la rugosidad del polímero. La longitud característica de las partículas está en el intervalo de 0.5 a $2\text{ }\mu\text{m}$ con bordes irregulares. Ver Figura 2.

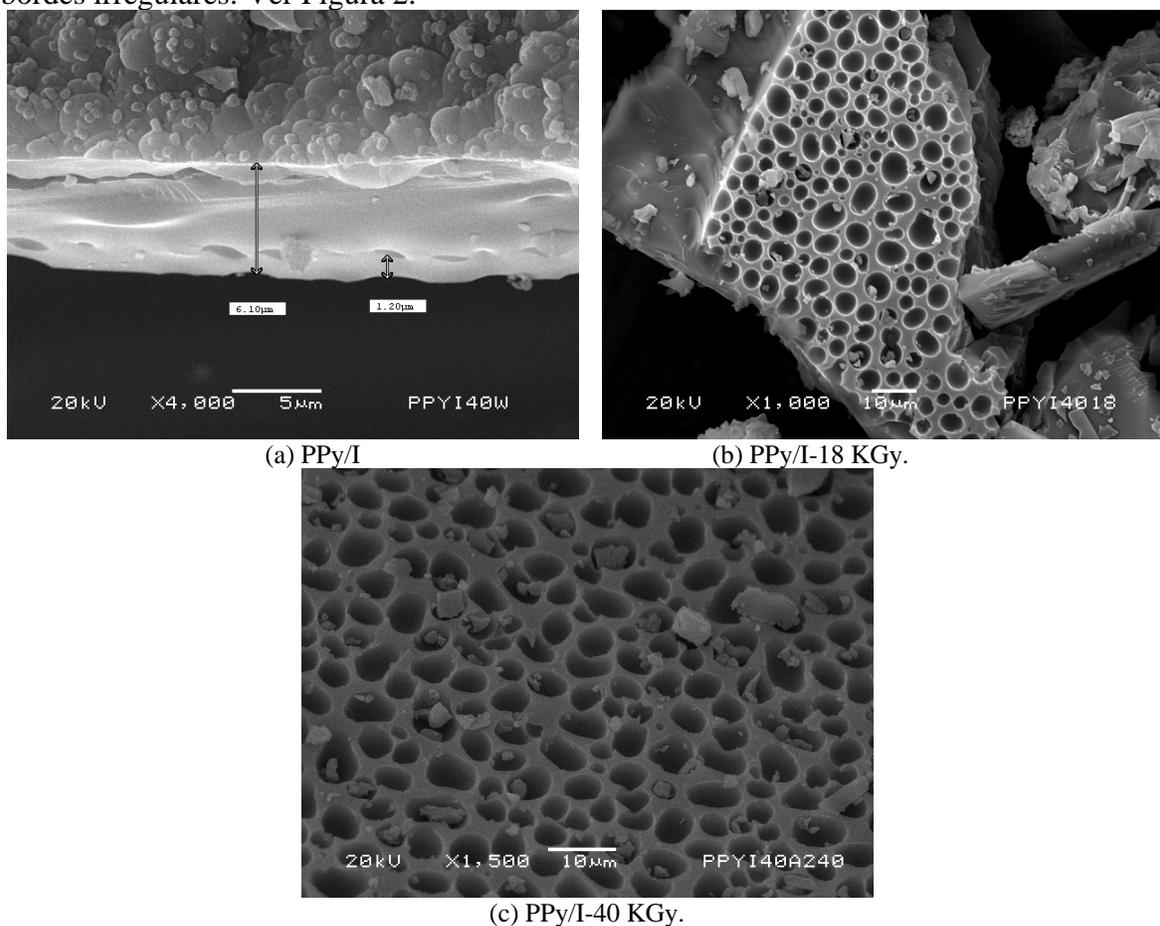


Figura 2. Morfología de PPy/I, PPy-18 KGy y PPy/I-40 KGy.

Angulo de contacto.

Se utilizó una solución Krebs-Ringer con concentración similar a la de la médula espinal para evaluar la afinidad del material a este tipo de biosoluciones. Se depositó una gota de $10\text{ }\mu\text{L}$ sobre la superficie de cada polímero y se midió la tangente de la gota con la

superficie. Se repitió el proceso agregando otros 10 μL a la misma gota en 2 ocasiones. El ángulo de contacto de avance se muestra en la Figura 3.

El polímero sin irradiar presenta ángulos entre 52° y 57° , reduciéndose un poco con el avance de la gota. Con la irradiación a 18 KGy, el ángulo se incrementa en el intervalo de 71° a 73° . Sin embargo, con 40 KGy los ángulos se reducen al intervalo 40° - 43° . La tendencia no es proporcional a la dosis de irradiación, sino que presenta un máximo a 18 kGy, pero a 40 KGy los ángulos son menores, inclusive de los obtenidos sin irradiación.

Los ángulos de contacto son muy sensibles a la morfología superficial, la cual a su vez es muy sensible a la irradiación gamma. Las irregularidades superficiales ejercen un efecto contrastante, poros de la misma dimensión pueden reducir el ángulo de contacto, pero la mezcla de irregularidades de diferentes tamaños usualmente tienden a incrementar los ángulos produciendo superficies hidrofóbicas.

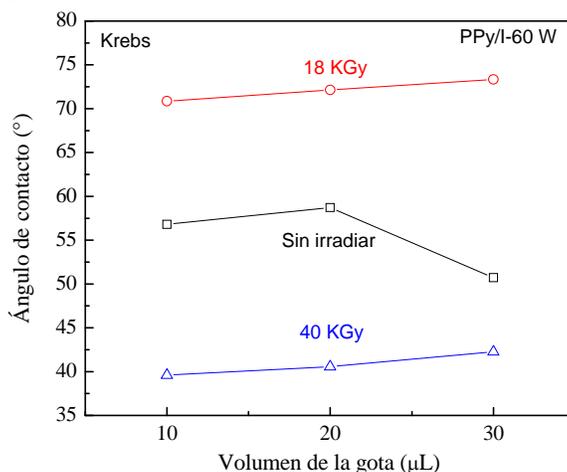


Figura 3. Ángulo de contacto de PPy/I, PPy/I-18 KGy y PPy/I- 40 KGy.

Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica se graficó respecto a la temperatura en el intervalo de 20° a 100°C , ver Figura 4. Se observa que conforme aumenta la temperatura también aumenta la conductividad. El polímero sin irradiar tiene un comportamiento complejo, típico de polímeros sensibles a la humedad. A la misma temperatura, 85°C , el polímero sin irradiar tiene 10^{-7} S/m y los irradiados muestran conductividad menor 2 órdenes de magnitud. A más bajas temperaturas, solo se pudo calcular la conductividad del PPy/I sin irradiar, la de los otros polímeros era muy baja.

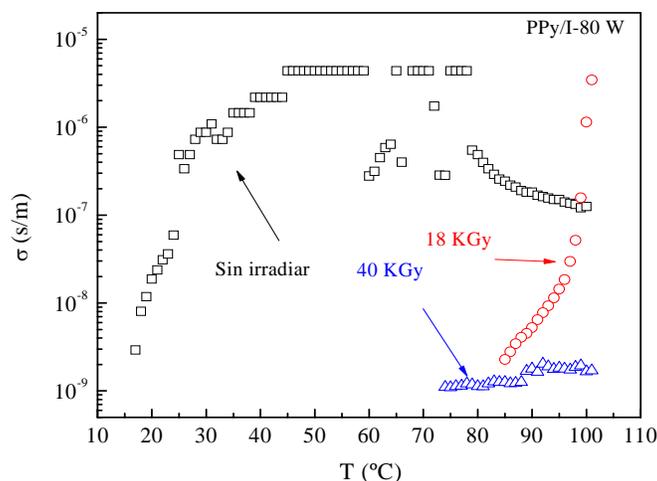


Figura 4. Conductividad eléctrica de PPy/I, PPy/I-18 KGy y 40 KGy.

Conclusiones

Se sintetizó polipirrol dopado con yodo por plasma en forma de capas compactas de diferente espesor y partículas con diferente dimensión. Los polímeros tienen estructura con grupos funcionales como C=O, C-O, N-H y O-H los cuales ayudan a la biocompatibilidad. La superficie de las películas es rugosa en su mayoría. Con la irradiación de los polímeros, se presenta una deshidrogenación parcial del material, además algunas capas del polímero se desprenden lo que incrementa su rugosidad. Esto influye en la afinidad del polímero con las biosoluciones de prueba, incrementándola 15° a 18 KGy y disminuyéndola 30° a 40 KGy. De todos modos, el ángulo se mantiene menor a 90° que identifica a los materiales hidrofílicos. Los polímeros sin irradiar presentan mejor conductividad que los polímeros irradiados.

Agradecimientos

Se agradece a CONACYT el apoyo financiero a este trabajo por medio del proyecto 80735, y al C. Jorge Pérez por el apoyo en los análisis de microscopía electrónica de barrido.

Referencias

1. L.G. Wade, *Química Orgánica*, Prentice Hall 5ª Edición. 2004.
2. R. Chang, *Química*, Mc Graw Hill 7ª Edición. 2002.
3. A. de la Torre, F. Velázquez, *Introducción a los materiales*, 1ª Edición 2006.
4. M.G Olayo, Tesis de doctorado. Universidad Autónoma del Estado de México, 2003.
5. H.V. Boenig, *Plasma Science and Technology*. Cornell University Press.USA. 1982.
6. J. Morales, M.G. Olayo, R. Olayo, G.J. Cruz, *Ambiente Plástico*, 2005, 10, 50.
7. I. Ercan, I. Gonal, O. Goven, *Radiation physics and chemistry*, 1995, 46.4-6, 813.
8. López O.G., Cruz G.J., Olayo M.G., Gómez L.M., García G., Morales J., Olayo R, *XIX Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN*. Memorias, 2009.
9. Cruz G.J., Olayo M.G., Gómez L.M., López O.G., Morales J., Olayo R., *XXII Congreso Nacional de Polímeros*, Memorias. 2009
10. Hewitt P. 1999. "Física conceptual" Trillas, 9a Edición. 666-667, 808.
11. Aji Zaki, *Radiation physics and chemistry*, 2006, 75, 1075.
12. Radwan R.M., *J. Phys. D: appl. Phys.*, 2009, 42, 015419 .

SENSIBILIDAD ELÉCTRICA DE PELÍCULAS COMPUESTAS DE POLIANILINA Y POLI(n-BUTIL METACRILATO) AL COLESTEROL LIBRE

A. Barco Mendoza¹, M.M. Castillo-Ortega², T. del Castillo-Castro³

¹Universidad de Sonora - spawn_750@hotmail.com; ²Universidad de Sonora - monicac@guaymas.uson.mx;
³Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora CP 83000, México - terecat@polimeros.uson.mx

Resumen

En el presente trabajo se sintetizó polianilina dopada con iones cloruro (PANI-Cl) mediante una polimerización química oxidativa. A partir de la PANI-Cl sintetizada, el termoplástico poli(n-butil metacrilato) y el dispersante poli(vinil metil éter), se prepararon materiales compuestos en forma de películas libres de soporte mediante la técnica de evaporación de solventes. Las películas se caracterizaron eléctricamente en función del contenido de polímero electroconductor y de manera cualitativa se evaluó su comportamiento mecánico. Derivado del análisis de las películas, se escogió aquella que presentó un balance adecuado entre sus propiedades eléctricas y mecánicas para evaluar su potencialidad como material transductor en la detección de peróxido de hidrógeno y colesterol. La película frente al peróxido de hidrógeno tuvo una respuesta sensible lineal en el intervalo de concentraciones de 7.7 a 38.3 mM y un factor de sensibilidad de $32.2 \text{ K}\Omega\text{-M}^{-1}$. Análogamente, el método de cuantificación de colesterol libre en soluciones estándares mostró linealidad desde concentraciones de 100 hasta 500 mg/dL y una sensibilidad de $11.18 \Omega (\text{mg/dL})^{-1}$. Los resultados obtenidos en el estudio de sensibilidad revelaron la potencialidad del material compuesto como transductor en la cuantificación de colesterol libre en un intervalo de concentraciones equivalente a las presentes en suero sanguíneo.

Introducción

La biocompatibilidad y la versatilidad de las propiedades de los polímeros electroconductores los hace candidatos ideales para ser usados como materiales transductores en la fabricación de biosensores. La posibilidad de su uso como materiales transductores en dispositivos de sensibilidad química y/o biológica se basa en los cambios que experimentan sus propiedades eléctricas y/o ópticas, al ser expuestos a ambientes químicos o biológicos específicos^{1,2}.

Los avances actuales en la tecnología persiguen la optimización de la selectividad y la sensibilidad de las técnicas implementadas para la detección de especies biológicas. Paralelamente, se requiere de métodos de bajo costo que operen de manera sencilla. En este sentido, los métodos que involucran el uso de transductores han suplantado las técnicas tradicionales que implican la manipulación de reactivos^{3,4}.

Una de las especies biológicas de mayor importancia clínica es el colesterol. La incidencia de enfermedades relacionadas con los niveles altos de colesterol en sangre, motiva el monitoreo periódico de este metabolito^{5,6}. En México, los hábitos alimenticios propician que una gran parte de la población en edad adulta presente concentraciones de colesterol por encima de los valores de riesgo. En relación a lo anterior, se necesita de métodos que permitan la cuantificación de colesterol de manera sencilla y que al mismo tiempo, demuestren la sensibilidad y la selectividad requeridas.

En el presente trabajo de investigación, se prepararon materiales compuestos de polianilina (PANI) electroconductor y poli(n-butil metacrilato) (PBMA) en forma de

películas libre de soporte y se evaluó su aplicación como material transductor en un método sencillo para la determinación de colesterol libre. El método se basa en la sensibilidad eléctrica que manifiesta la PANI al ser expuesta a soluciones de peróxido de hidrógeno. El analito se generó a partir del tratamiento enzimático del colesterol, usando la enzima colesterol oxidasa.

Sección experimental

Síntesis de PANI dopada con iones cloruro (PANI-Cl)

La PANI-Cl se sintetizó mediante la oxidación química del monómero de anilina usando persulfato de amonio como agente oxidante. Se prepararon 60 mL de solución oxidante que contenía 48 mmoles de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en HCl 1M y se colocaron en un embudo de adición. En el matraz de reacción se adicionaron 150 mL de una solución de HCl 1M que contenía 79 mmoles de anilina. La solución del agente oxidante se adicionó lentamente (gota a gota) a la solución de anilina, bajo atmósfera de nitrógeno, con agitación magnética y baño de hielo. La mezcla se dejó reaccionar durante 24 horas a temperatura ambiente. El producto de adición se aisló del medio de reacción por filtración al vacío y se lavó repetidamente con soluciones de HCl (1 M), HCl (0.1 M) y agua deionizada. Finalmente el producto obtenido se secó al vacío a temperatura ambiente y se pulverizó en un mortero.

Preparación y caracterización eléctrica de películas compuestas de PANI-Cl/PBMA

Se prepararon películas compuestas de 3, 5, 10, 15 y 20 % en peso de PANI-Cl mediante la técnica de evaporación de solventes, usando como matriz termoplástica el PBMA y como dispersante el PVME. El dispersante se utilizó en una proporción en peso de (PVME/PANI) igual a 0.1. El procedimiento consistió en disolver una cantidad determinada del PBMA y del PVME en 10 mL de tetrahidrofurano. La cantidad correspondiente de PANI-Cl se dispersó en la solución anterior. La mezcla se vertió en un molde de vidrio cerrado con papel celofán, que a su vez fue colocado sobre una placa de vidrio nivelada para garantizar un espesor uniforme de la película. Una vez evaporado el solvente, las películas se desmoldearon y se cortaron muestras circulares de 6 mm de diámetro para la determinación de su conductividad eléctrica volumétrica por el método estándar de dos puntos y los estudios de sensibilidad.

Estudios de sensibilidad al H_2O_2

Se utilizó un método conductimétrico para la cuantificación del H_2O_2 en soluciones estándares de concentraciones: 7.76, 15.53, 23.39, 31.05 y 38.82 mM. En un vaso de precipitado, se añadió 1 mL de la solución a analizar, se introdujo la muestra de película seleccionada y se agitó moderadamente durante 10 minutos. Una vez extraída la película, se colocó sobre papel de filtro para su secado a temperatura ambiente. Transcurridas 24 horas, se cuantificó el cambio de resistencia eléctrica producto de la exposición de las películas al analito y se correlacionó con la concentración del H_2O_2 en la solución.

Sensibilidad a estándares de colesterol.

Se utilizó un método conductimétrico-enzimático para la cuantificación de colesterol en soluciones estándares de concentraciones: 100, 200, 300, 400 y 500 mg/dL, usando un buffer de fosfato pH 7.5 y el surfactante no iónico Triton X-100. La concentración utilizada de Triton X-100 en el buffer fue de 10 % m/V. De manera independiente, se preparó una solución de la enzima colesterol oxidasa de concentración 2 U/mL en buffer de fosfato de pH de 7.5. Para las pruebas de sensibilidad se mezclaron 1 mL de una solución estándar de colesterol y 1 mL de la solución de la enzima colesterol oxidasa. Ambas soluciones fueron mezcladas durante 15 minutos, tiempo calculado a partir

de la actividad y de la concentración utilizada de la enzima y que garantizó la completa descomposición del colesterol en el intervalo de concentraciones analizadas. Finalizados los 15 minutos, se introdujo en el recipiente una muestra de la película electroconductora y se dejó inmersa en la solución durante 10 minutos empleando agitación moderada. Una vez extraída la película, se dejó secar por 24 horas a temperatura ambiente, se cuantificó el cambio de resistencia eléctrica producido y se correlacionó con la concentración del colesterol en la solución.

Resultados y Discusión

Los resultados de las mediciones de conductividad eléctrica para las películas según su contenido en peso de PANI-Cl se muestran en la Tabla 1. Tal como se aprecia en los resultados mostrados, la conductividad eléctrica del material compuesto aumenta a medida que se incrementa el contenido del polímero electroconductor. Se distingue también que las películas manifiestan una dependencia no lineal entre sus propiedades eléctricas y la concentración de la PANI-Cl. Se establece que el umbral de percolación para las películas de PANI-Cl/PBMA se encuentra alrededor del 5% en peso de PANI-Cl, valor que se considera bajo en comparación con el obtenido en otros sistemas compuestos reportados^{7,8}.

Tabla 2. Conductividad eléctrica de las películas de PANI-Cl/PBMA en función del contenido de PANI-Cl.

% en peso de PANi-Cl	Conductividad eléctrica ^a (S/cm)	Desviación estándar (S/cm)
5	$3.4 \cdot 10^{-6}$	$6.9 \cdot 10^{-6}$
10	$3.9 \cdot 10^{-4}$	$5.8 \cdot 10^{-4}$
15	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$
20	$5.3 \cdot 10^{-3}$	$9.5 \cdot 10^{-4}$

^aValor promedio de un mínimo de 5 mediciones.

Con el objeto de seleccionar una de las composiciones estudiadas para preparar las muestras que se usarían en los estudios de sensibilidad, se valoraron al unísono las propiedades eléctricas y mecánicas. La película seleccionada fue la de 15% en peso de PANI-Cl, ya que las de menor concentración presentaban falta de homogeneidad (mayor desviación estándar del valor de conductividad eléctrica) y a mayor concentración (20 % en peso de PANI-Cl), la película no aumentó su conductividad significativamente y se consideró mecánicamente no manipulable.

La Figura 1 muestra el cambio de la resistencia eléctrica de la película con un contenido del 15 % en peso de PANI-Cl por la exposición a diferentes concentraciones de H₂O₂. La respuesta obtenida refleja un comportamiento lineal ($r = 0.96$) en el intervalo analizado. La sensibilidad del sistema calculada a partir de la regresión lineal de los datos fue de $32.2 \text{ K}\Omega \cdot \text{M}^{-1}$, valor que es menor que el encontrado en un estudio similar de sensibilidad al H₂O₂ realizado por Rodríguez y colaboradores, en el que se obtuvo un valor de $4.6 \cdot 10^3 \text{ K}\Omega \cdot \text{M}^{-1}$ usando películas de PANI-ClO₄/PBMA¹.

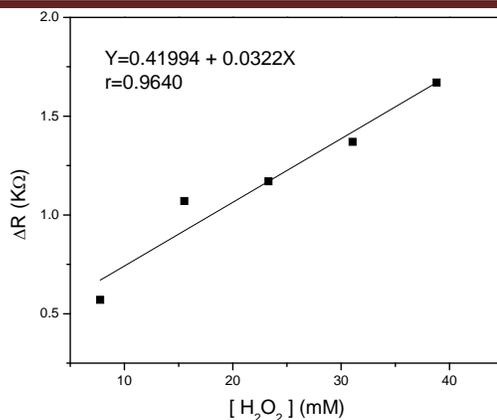


Figura 1. Cambio de resistencia eléctrica de la película PANi-Cl(15%)/PBMA en función de la concentración de H₂O₂.

El efecto del H₂O₂ sobre las propiedades eléctricas de la PANI no ha sido esclarecido previamente. Sin embargo, considerando que las propiedades eléctricas de la PANI son sensibles a cualquier cambio en su estado de oxidación y debido a la naturaleza oxidante del analito, se sugiere que la sensibilidad del material está relacionada con una sobreoxidación de la PANI sal, que interrumpe la conjugación en sus cadenas y en consecuencia, afecta la movilidad de los portadores de carga.

Las ventajas del método propuesto para la determinación de H₂O₂ se resumen de la siguiente manera: (i) sensibilidad adecuada en el intervalo de 7.7 a 38.3 mM, (ii) simplicidad operacional, (iii) bajo costo, (iv) linealidad en el intervalo de concentraciones y (v) poco volumen requerido del analito. Las desventajas principales a considerar son: (i) tiempo largo de operación, determinado por el tiempo de secado de 24 horas y (ii) la imposibilidad de reuso del material transductor. En caso de una aplicación específica del método, quedaría por resolver: (i) la selectividad del material transductor frente al H₂O₂ y (ii) los límites de detección.

La Figura 2 muestra la dependencia del cambio de resistencia eléctrica de la película de 15 % en peso de PANi-Cl con respecto a la concentración de soluciones estándares de colesterol. La respuesta muestra linealidad ($r=0.99$) en el intervalo de concentraciones analizadas. El promedio del error relativo (con respecto al valor promedio reportado) para los puntos de la curva de calibración fue de 8 %. La sensibilidad determinada para la película fue de $11.18 \Omega (\text{mg/dL})^{-1}$. Los trabajos reportados que abordan el uso de polímeros electroconductores para la detección de colesterol utilizan principios de transducción amperométricos, por lo que no es posible contrastar la sensibilidad obtenida por el presente método con resultados anteriores.

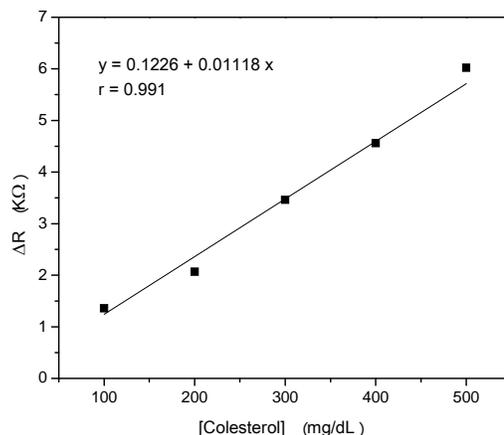


Figura 2. Cambio de resistencia eléctrica de la película PANi-Cl(15%)/PBMA en función de la concentración de colesterol.

La descomposición enzimática del colesterol por la enzima oxidasa produce H_2O_2 que como se mostró anteriormente, provoca una disminución de su conductividad eléctrica (aumento de su resistencia). Sin embargo, comparativamente los cambios de resistencia eléctrica producidos por el colesterol (Figura 2) son mayores que los obtenidos para las concentraciones de H_2O_2 que se obtuvieron según la estequiometría de la reacción (Figura 1). Se concluye entonces que adicionalmente al H_2O_2 , el colesterol, la enzima y/o el Tritón X-100 podrían funcionar directamente como especies activas sobre la PANI. Las ventajas y desventajas del método propuesto para la determinación del colesterol libre serían análogas a las mencionadas en la cuantificación del H_2O_2 .

Conclusiones

En el presente trabajo se prepararon películas libres de soporte de polianilina electroconductora dispersa en una matriz termoplástica de poli(n-butil metacrilato). Las películas mostraron una dependencia no lineal entre sus propiedades eléctricas y el contenido de polímero electroconductor, tal como lo explica la teoría de percolación para materiales compuestos. La película que contiene 15% de polianilina presentó propiedades eléctricas y mecánicas adecuadas para ser utilizada como material transductor en estudios de sensibilidad química y biológica.

Los resultados obtenidos en el estudio de sensibilidad mostraron la potencialidad del material para ser usado como material transductor en sistemas de detección de H_2O_2 y de colesterol libre. El método conductimétrico-enzimático propuesto para la detección de colesterol libre mostró una sensibilidad adecuada en el intervalo de concentraciones de 100 a 500 mg/dL, además de que se considera sencillo y de bajo costo por lo que constituye una alternativa viable al método tradicional de cuantificación de este parámetro clínico.

Agradecimientos

A. Barco Mendoza agradece a la Universidad de Sonora por la beca de ayudantía otorgada durante la realización de este trabajo de tesis.

Referencias

1. M.M. Castillo Ortega; D.E. Rodriguez; J.C. Encinas; M. Plascencia; F.A. Méndez Velarde *Sens. Actuators B* 2002, 85, 19.
2. Y.-T. Shih; H.-J. Huang *Anal. Chim. Acta* 1999, 392, 143.
3. S. Brahim; D. Narinesingh; A.G. Elie *Anal. Chim. Acta* 2001, 448, 27.
4. J.L. Besombes; S. Cosnier; P. Labbe; G. Reverdy *Anal. Chim. Acta* 1995, 317, 275.
5. H. Yaoita; K. Yoshinari; K. Maehara; M. Sando; K. Watanabe; Y. Maruyama *J. Americ. Colleg. Cardiol.* 2005, 45, 2078.
6. A. Gruber; R. Smith; B. Barker; J. Sithole; G.A. Thomson; I. Idris *Eur. J. Intern. Medic.* 2007, 18, 531.
7. M. Omastová; S. Košina; J. Pionteck; J. Pavlinec; A. Janke *Synth. Met.* 1996, 81, 49.
8. M.E. Leyva; G.M.O. Barra; B.G. Soares *Synth. Met.* 2001, 123, 443.

MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS DE PLATINO-POLIPIRROL MEDIANTE EL USO DE PROMOTORES DE ADHESIÓN TIPO ORGANOSILANO

A. Castro-Beltrán¹, J.L. Almaral-Sanchez², W. De la Cruz-Hernández³, F.F. Castellón-Barraza³ and R. Cruz-Silva⁴

¹Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) Ave Universidad s/n San Nicolás de los Garza, Nuevo León C.P. 66451– andrescb04@hotmail.com ²Universidad Autónoma de Sinaloa (UAS) - jalmaral@gmail.com ;³Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) - wencel@cnyun.unam.mx; ffcb@cnyun.unam.mx; ⁴Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) - rcruzsilva@uaem.mx

Las características del polipirrol tales como conductividad eléctrica, resistencia química y facilidad de síntesis, lo hacen interesante como soporte de electrocatalizadores. Sin embargo, la vida útil de sus dispositivos es a menudo limitada por la pobre adherencia del polipirrol a la superficie del electrodo. Para superar estos problemas, estudiamos dos organosilano el metiltrimetoxisilano (MTMS) y N-[3-(trimetoxisilil)propil]anilina (TMSPA) que puede servir de enlace entre una superficie oxidada y una matriz polimérica. El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de un aditivo promotor de la adhesión en el depósito electroquímico de este polímero. Para hacer la síntesis se preparó una solución de organosilano, agua desionizada y etanol, usando una proporción 4:2:1. Después se preparó una solución de pirrol, ácido clorhídrico en agua desionizada. Posteriormente se mezclaron ambas soluciones y se depositaron películas sobre electrodos de ITO en forma potenciostática. También se hicieron depósitos usando estas soluciones después de dos y de 24 h, para estudiar el efecto de la hidrólisis del silano en el depósito. Después de obtener todas las muestras se estudió la adhesión mediante la técnica de de-laminación con cinta adhesiva para obtener las muestras con mejor adherencia. Las muestras que presentaron mayor adherencia fueron posteriormente caracterizadas para estudiar el efecto del organosilano en el depósito de la película. La morfología se estudió por microscopía electrónica de barrido (SEM). La composición química en la superficie se determinó por espectroscopía de electrones fotoemitidos (XPS). Mientras que la medición de los espesores se hizo mediante perfilometría.

Introducción

La formación de películas de polímeros conductores por métodos electroquímicos ha atraído considerablemente la atención debido a la amplia gama de posibles aplicaciones en la electrocatálisis.¹ El polipirrol (PPy) es uno de los más importantes polímeros conductores debido a su alta conductividad, estabilidad química y la simplicidad de síntesis electroquímica. Aunque el polipirrol ha sido conocido por más de 50 años, el interés por este material ha aumentado considerablemente porque es un conductor de la electricidad.^{2,3} La oxidación del pirrol se lleva a cabo por la electropolimerización en un sustrato conductor, aplicándole una corriente externa o algún potencial. También se puede oxidar por medio de la polimerización química en una solución mediante el uso de un químico oxidante. De estos dos procesos, la electropolimerización es la que permite tener recubrimientos adheridos en superficies metálicas de mejor calidad, lo cual es esencial cuando se utilizan en aplicaciones como electrocatalisis o en celdas de combustible.⁴ Sin embargo, el rendimiento de los dispositivos de este tipo es a menudo limitada por la pobre adherencia del polipirrol a la superficie del dispositivo. Para superar esos problemas, se puede usar un organosilano que actúe como promotor de la adherencia entre una superficie oxidada y una matriz polimérica.⁵ Por ejemplo el N-((3-trimetoxisilil)propil)pirrol fue

usado con éxito por Simón *et al.*,⁶ para adherir polipirrol a sustratos de silicio.⁷ En este trabajo estudiamos el efecto del metiltrimetoxisilano (MTMS) y el N-[3-(trimetoxisilil)propil]anilina (TMSPA) sobre la adherencia del polipirrol en sustratos de ITO para conocer la influencia de estos promotores de adherencia sobre el crecimiento de las películas y posteriormente hacer depósitos de nanopartículas de platino a las películas de polipirrol con buena adherencia.

Sección Experimental

2.1. Elaboración de la solución para la electropolimerización.

Se preparó una solución a partir de la mezcla de organosilano, agua desionizada y etanol usando una proporción 4:2:1 en volumen. Se preparó otra solución 0.2 M de pirrol, con 5 mL de ácido clorhídrico en 50 mL de agua desionizada y se transfirió la solución a un vaso de precipitado. Se agregaron 1, 2 ó 3 mL de la solución de organosilano preparada anteriormente, y se dejó agitando durante 1 h para obtener una solución homogénea.

2.2. Preparación de las muestras.

Las condiciones de preparación de muestras que se utilizaron en este trabajo, fueron las siguientes: la cantidad de solución de organosilano, se varió a 1, 2, y 3 mL. A estas últimas se les agregó a diferentes soluciones de pirrol y se varió el tiempo de hidrólisis (que es el tiempo que se dejó el electrolito antes de hacer el electrodeposito). Los tiempos de hidrólisis que se estudiaron fueron de 0, 2 y 24 h. Otra de las muestras preparadas fue una sin organosilano a la que se le denominó “control”, para saber la influencia que ejerce el organosilano durante el electrodeposito del polipirrol.

2.3. Electrodeposición del platino.

Se preparó una solución a partir de la mezcla de 0.0268 g de ácido cloroplátinico hexahidratado (H_2PtCl_6), 5 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) en 50 mL de agua desionizada. Se transfirió la solución a un vaso de precipitado y se electrodepositó el platino sobre las muestras con buena adherencia, utilizando los siguientes parámetros de depósito: -200 mV vs calomel durante 60 segundos.

Resultados y Discusión

3.1. Curvas de depósito del polipirrol con organosilano.

En la [figura 1](#) se presenta las curvas de depósito para las muestras de 24 h de hidrólisis con 3 mL de MTMS (24M3), la de 0 h de hidrólisis con 1 mL de TMSPA (0N1) y la de control. Es evidente que el crecimiento del polímero es influenciado de una manera significativa por la presencia de los distintos tipos de organosilano, ya que las muestras 24M3 y 0N1 presentaron menos densidad de corriente comparado con el control. De estas gráficas se concluye que el organosilano está actuando como inhibidor, dado que se está oxidando menor cantidad de pirrol en las muestras que tienen organosilano que en la muestra que no lo tiene ([tabla I](#)), y que los distintos tipos de organosilanos tienen diferente capacidad de inhibición en la reacción.

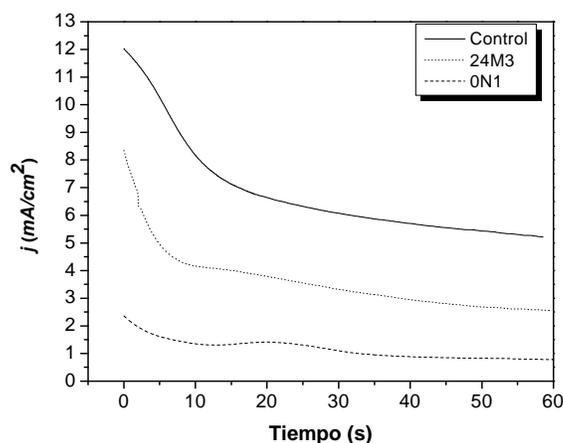


Figura 1: Curvas cronoamperométricas de las muestras 0N1, 24M3 y la de control, obtenidas en el depósito del polipirrol.

3.2. Perfilometría.

Con las mediciones de perfilometría se obtuvo el grosor de las muestras preparadas, estos resultados se encuentran en la tabla I. Algo interesante que se observa es que a mayor carga el grosor aumentó, por lo cual se puede inferir que la carga es directamente proporcional al grosor de las muestras. Esto es importante ya que indica que la interferencia del silano se da durante la oxidación del pirrol y no durante el crecimiento de la película. Se observa que esta interferencia es similar para los dos silanos, donde la muestra de control tiene mayor espesor que las muestras que contienen MTMS, mientras que para la muestra con TMSPA su espesor es mucho más pequeño.

Tabla I. Cargas y grosor de las muestras preparadas.

Muestra	Carga (mC)	Grosor (nm)
Control	397.31	484
2M1	363.73	452
2M2	296.35	446
24M3	213.27	338
24M2	176.37	254
0N1	69.46	36

3.3. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

Las imágenes de la microestructura de los materiales estudiados se obtuvieron a través de microscopía electrónica de barrido (SEM). En la figura 2 se presentan las micrografías obtenidas por SEM de las siguientes muestras: la de control, la 24M3 y la 0N1. Las micrografías de la parte superior son imágenes que tienen una escala de 2 μm y las micrografías de la parte inferior son imágenes que tienen una escala de 20 μm . En la muestra de control (figura 2a y 2b) se observó que la morfología superficial de las películas

es muy irregular pero característica del polipirrol depositado^{4,8}, pero en las micrografías de la muestra 24M3 (figura 2c y 2d) se observa como las irregularidades disminuyen, posiblemente se debe a la influencia del MTMS en el depósito ya que el grosor disminuye, y esto se puede observar en la tabla I. En las micrografías de la muestra 0N1 se observó como esas irregularidades no se ven con tanta claridad (figura 2e), pero en la micrografía con la escala de 2 μm se pueden apreciar como esas irregularidades permanecen en la muestra (figura 2f). Esto también se debió a la influencia que tiene el TMSPA en el depósito del polipirrol, en cuanto a que inhibió la oxidación del monómero, y por lo tanto, se deposita menor cantidad de material. En todos los casos, se observó que a menor velocidad de depósito, menor fue la rugosidad en la superficie, lo cual fue consistente con un crecimiento más ordenado.

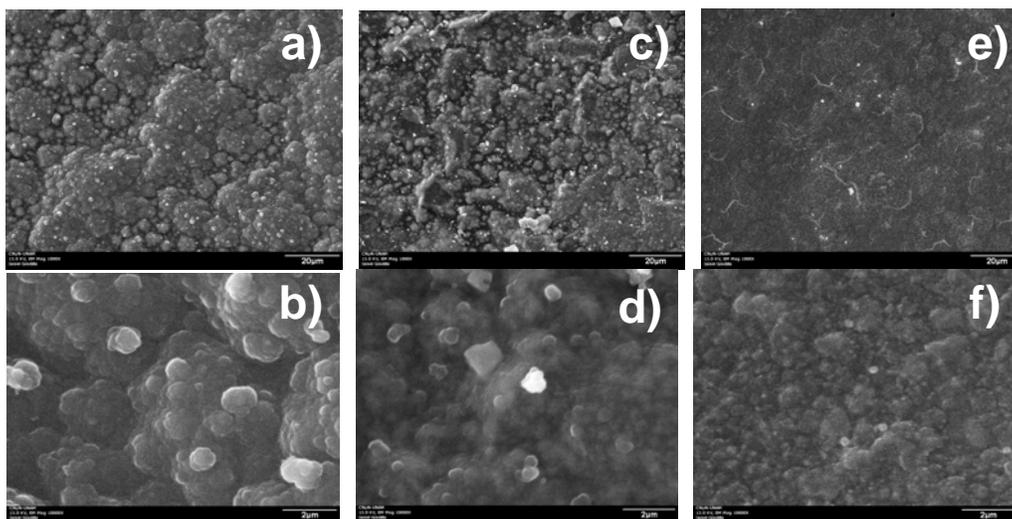


Figura 3. Micrografías de las muestras: control (a-b), la 24M3 (c-d) y la 0N1 (e-f); las escalas que se manejaron fueron de 20 μm en la parte superior y 2 μm en la parte inferior.

3.4. Espectroscopia de Electrones Fotoemitidos (XPS).

La figura 3 presenta los espectros típicos de baja resolución (energía de paso de 200 eV) de las muestras analizadas en este trabajo, 24M3, 0N1 y la de control. En estos espectros se observó la presencia de Nitrógeno (N1s) y el Carbono (C1s), característico del polímero, el Oxígeno (O1s), característico del sustrato y el Cloro (Cl2p) por contaminación del electrolito. En el pico XPS del carbono (C1s) a 284.5 eV fue tomado como referencia para corregir los efectos de carga, que en algunos casos fue del orden de 3 eV. Para las muestras 24M3 y 0N1 aparecieron los picos antes mencionados, además de la presencia del silicio (Si2p), que se atribuyó a los organosilanos utilizados en este trabajo. Resultados semejantes se obtuvo en el trabajo de Cossement *et al.*⁵, donde se observó el pico del carbono, oxígeno, estaño, cloro, silicio y el del nitrógeno en espectros XPS.

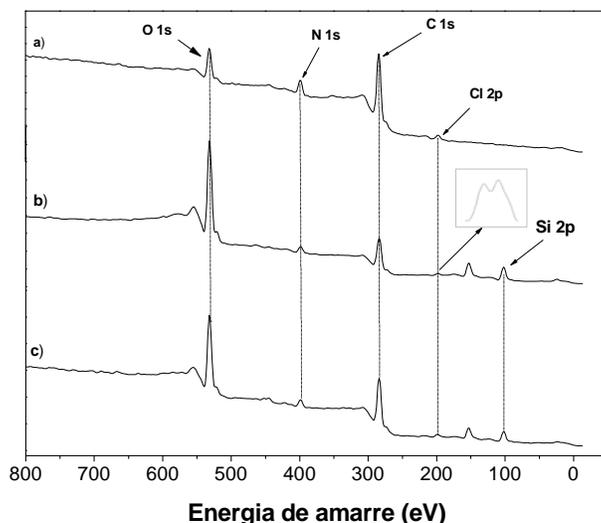


Figura 3. Espectros XPS de las muestras: a) control, b) 24M3 y c) 0N1.

3.5. Prueba de adherencia.

En la [figura 4](#) se muestran los electrodos y cintas adhesivas después de realizar las pruebas de adherencia. Durante esta caracterización se observó que para la muestra de control la película de polipirrol se desprendió completamente del electrodo ([Fig. 4a](#)), lo que indicó una muy mala adherencia. Para la muestra 24M3 se observó que se adhirió aproximadamente un 90 % de la película de polipirrol sobre el electrodo ([Fig. 4b](#)), lo cual indicó una mejora notable en adherencia. Para la muestra 0N1 se observó que no se desprendió polipirrol del electrodo de ITO ([Fig. 4c](#)), lo cual indicó una adherencia del 100%. Resultados de buena adherencia, se reportaron en los trabajos de [Simon *et al.*](#),⁶ y en el de [Cossement *et al.*](#)⁵.

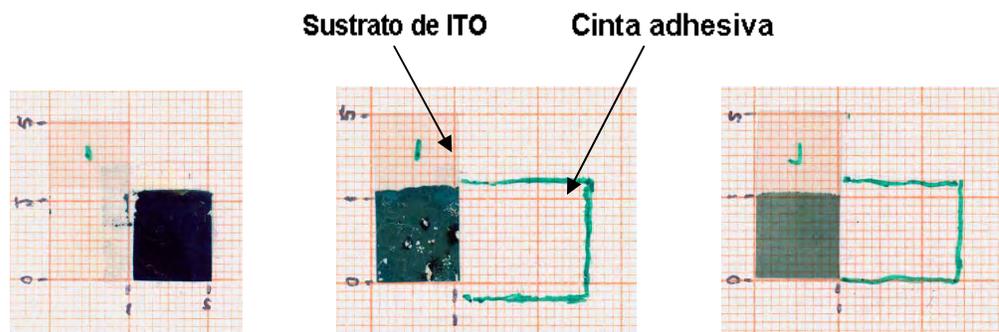


Figura 4. Imágenes de las 3 muestras analizadas: a) de control, b) 24M3 y c) 0N1. El borde de la cinta adhesiva está indicado con color verde para facilitar la observación.

3.6. Composición química de las muestras con platino

La [figura 5](#) presenta los espectros típicos de baja resolución de las siguientes muestras: 24M3P, 0N1P y la de control. Para la muestra de control se observó las transiciones XPS de Indio (In3d), Nitrógeno (N1s), Cloro (Cl2p), Oxígeno (O1s) y el Platino (Pt4f); el pico XPS del carbono (C1s) a 284.5 eV que fue tomado como referencia

para corregir los efectos de carga. Además, para la muestras 24M3P y 0N1P aparecen los picos antes mencionados y el pico principal del Silicio (Si2p), que se atribuye a los organosilanos utilizados en este trabajo.

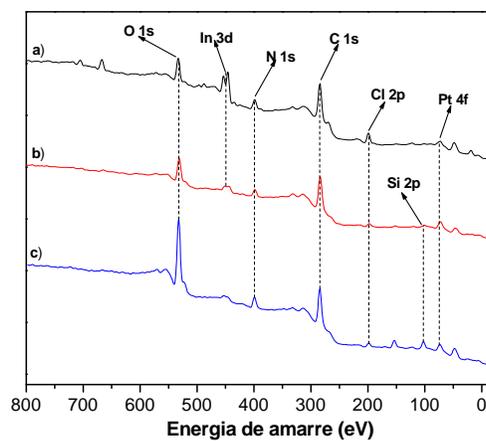


Figura 5. Espectros XPS de las muestras: a) control, b) 24M3P y c) 0N1P.

Conclusiones

Se logró la modificación y el depósito de las películas de polipirrol en el electrodo de ITO en método sencillo de una etapa, a diferencia de otros métodos de modificación empleados en el pretratamiento del electrodo. El MTMS y el TMSPA favorecen la adherencia, del PPy en el sustrato de ITO. Se obtuvieron también depósitos homogéneos de platino, mediante métodos electroquímicos, utilizando como soporte películas de PPy modificado.

Agradecimientos

Los autores agradecen al I. Gradilla, E. Flores y al F. Alonso, por el apoyo técnico para la realización de este trabajo. Este trabajo fue parcialmente financiado por los siguientes proyectos: CONACYT 50547 Y PAPIIT-UNAM IN110208-3

Referencias

1. E. Garfias-García, M. Romero-Romo, M.T. Ramírez-Silva, J. Morales, M. Palomar-Pardavé, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, 613, 67.
2. Y. Wang, D. O. Northwood, *Thin Solid Films*, 2008, 516, 7427.
3. S. Carquigny, J.B. Sanchez, F. Berger, B. Lakard, F. Lallemand, *Talanta*, 2009, 78, 199.
4. J.I. Martins, S.C. Costa, M. Bazzoui, G. Goncalves, E. Fortunato, R. Martins, *Electrochim. Acta*, 2006, 51, 5802.
5. D. Cossement, F. Plumier, J. Delhalle, L. Hevesi, Z. Mekhalif, *Synthetic Metals*, 2003, 138, 529.
6. A. Simon, A.J. Ricco, M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 2031.
7. C. M. Li, C. Q. Sun, W. Chen, L. Pan, *Surf. & Coat. Tech.*, 2005, 198, 474–477.
8. Nakashima T., D. Kumar, W. Takashima, T. Zama, S. Hara, S. Sewa y K. Kaneto. 2005. *Curr. Appl. Phys.* 5: 202.

ESTUDIO DEL EFECTO DE GRAFENO MODIFICADO QUÍMICAMENTE EN RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS BASE AGUA

Lucía Romo¹, Rodolfo Cruz-Silva², Jorge Uruchurtu-Chavarín²

¹Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, CIICAp-UAEM, Ave. Universidad #1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos México, CP 62209. luchia.romo@gmail.com, ²Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, CIICAp-UAEM, Ave. Universidad #1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos México, CP 62209, ²Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, CIICAp-UAEM, Ave. Universidad #1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos México, CP 62209
rcruzsilva@uaem.mx, juch25@uaem.mx

La investigación de nuevos recubrimientos anticorrosivos se encuentra en desarrollo debido a la importancia económica del problema de la corrosión. Recientemente se han reportado nuevos recubrimientos a base de nanocompuestos, los cuales contienen nanoestructuras, que limitan la difusión de las especies que activan la corrosión. El grafeno es una hoja de un átomo de espesor, formada por átomos de carbono en un arreglo hexagonal, con excelentes propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas [1]. Se piensa que la forma plana del grafeno modificado químicamente (CMG) pueda disminuir la difusión al incrementar el camino efectivo de las especies. En este trabajo se estudia el uso del CMG como aditivo en recubrimientos vinílicos comerciales. Se espera que al disminuir la difusión de especies a través del recubrimiento, se aumente el desempeño anticorrosivo del recubrimiento y por lo tanto reduzca el daño del metal a la corrosión. El CMG fue preparado mediante autoreducción térmica del óxido de grafito. Posteriormente, se formuló un recubrimiento a base de pintura vinil acrílica y 1.0 % wt. de CMG. Después se aplicó el recubrimiento a una placa de acero al carbón 1045, y fue secado a temperatura ambiente. Las películas fueron caracterizadas utilizando el microscopio electrónico de barrido para estudiar la morfología.

Introducción

El grafeno es una hoja monocapa de átomos de carbono en un arreglo hexagonal, similar a la forma de un panal de abejas, con un átomo de carbono en cada vértice. El grafeno es una macromolécula aromática gigante que conduce calor y electricidad en dos dimensiones, también tiene excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y ópticas. [1]

Hay diferentes métodos para producir grafeno a partir del mineral de grafito, el cual es abundante y barato. Cada método tiene diferentes ventajas y desventajas. Un uso potencial del grafeno es como aditivo de recubrimientos para limitar la difusión de especies a través de éste. Se piensa que la forma plana del material pueda disminuir la difusión al incrementar el camino medio efectivo de las especies. Esto podría tener aplicaciones potenciales en recubrimientos anticorrosión o materiales con propiedad barrera.

Los recubrimientos anticorrosivos son un sector importante de la industria de los recubrimientos debido a que la corrosión es un fenómeno que ocurre en casi todos los ambientes. La corrosión ha sido definida como la deterioración no deseable de un metal o aleación. Esta definición es también aplicable a materiales no metálicos como el vidrio o concreto, etc. [2].

En este trabajo se presentan los resultados de la preparación de películas a base de pinturas modificadas con CMG al 1% w.t. y son comparadas con las películas de las pinturas originales. Los recubrimientos fueron analizados por MOP y SEM.

Sección Experimental

Síntesis del Grafeno modificado Químicamente.- Siguiendo el método de Hummers [3], a partir del grafito obtendremos el óxido de grafito mediante oxidación enérgica. Posteriormente en una caja petri se vaciaron 180 ml de óxido de grafito y se secaron a temperatura ambiente. Se formó una película de óxido de grafito (GO) la cual se despegó fácilmente de la caja petri (Figura 1a) La hoja de GO se colocó en un matraz Erlenmeyer y se llevó a cabo la autoreducción por medio del calentamiento, obteniendo el Grafeno Modificado Químicamente (CMG) (Figura 1b). Posteriormente, 7.49 g de pintura vinil acrílica comercial color blanca se formularon con CMG al 1% w.t. en 1 g de agua destilada, se mezclaron y se dispersaron en ultrasonido por 20 min. (Figura 2). Posteriormente 1 ml de la solución preparada se aplicó sobre una placa de acero al carbón 1045 de dimensiones 4 cm x 1 cm previamente rectificadas y se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 h. La película formada fue caracterizada utilizando el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) para ver su morfología (Figura 3a). Simultáneamente se hizo la misma práctica con pintura vinil acrílica en una placa de metal con las mismas dimensiones. También fue usado el MEB para ver su morfología. (Figura 3b). Se prepararon películas de la pintura vinil acrílica y de la pintura con 1% w.t de CMG sobre las obleas de Si de dimensiones de 3 cm x 1 cm y se encapsularon en resina epóxica. Las muestras fueron fracturadas por la mitad usando nitrógeno líquido y posteriormente fueron analizadas utilizando el Microscopio Electrónico de Barrido (Figura 3c y 3d). Para determinar su estabilidad coloidal de la pintura se colocó 2 mg de CMG y 5 ml de la solución anterior (Figura 4a) y se sonicaron por 20 min. Para las pruebas de adhesión directa del grafeno al acero, se mezcló 0.0300 g de CMG en 3 ml de agua destilada en un vial, fue dispersada la solución en ultrasonido por 30 min. se aplicó 1 ml de esta solución sobre una placa de acero 1045 de dimensiones de 10 cm x 4 cm rectificadas, se usó calentamiento para acelerar el secado y proceder a la prueba de adherencia usando cinta scotch (Figura 4b).

Resultados y Discusión

El óxido de grafito que fue secado a temperatura ambiente forma una película de color café, con aspecto brillante a la luz visible, flexible y fácil de manipular (Figura 1a). Después de la autoreducción se volvió un material de aspecto esponjoso, negro, frágil y sufrió una pérdida de peso. Su color indica el aumento en la conjugación del material (Figura 1b). El material autoreducido (CMG) mezclado con pintura vinil acrílica color blanca tomó un color gris oscuro como se muestra en la Figura 2. Los resultados obtenidos mediante la técnica de SEM, muestra que la morfología de la pintura vinil acrílica con CMG sobre el metal, presenta aglomerados con un tamaño aproximado de 15 μm (Figura 3a). A simple vista la película de pintura original presenta una tonalidad blanco brillante las muestras aplicadas con pintura vinil acrílica color blanca sin adición del CMG presentan una morfología más uniforme (figura 3b). La figura 3c muestra la película de pintura vinil

acrílica con CMG el cual tiene un espesor aproximadamente de $120\ \mu\text{m}$ respecto al sustrato de Si, la micrografía 3d muestra a detalle la formación de pequeñas hojuelas apiladas no alineadas. En la figura 4a se muestra un vial después de unas horas de ser sonicado, en el que se puede ver claramente un sobrenadante claro indicando que todo el CMG se ha sedimentado. Este material puede ser fácilmente dispersado en agua destilada con ayuda de ultrasonido, sin embargo no muestra estabilidad coloidal. Este material tampoco muestra buena adhesión al acero como puede verse en la figura 4a. Los resultados de la prueba de adherencia muestran que fue nula su adherencia sobre el sustrato de acero (figura 4b)

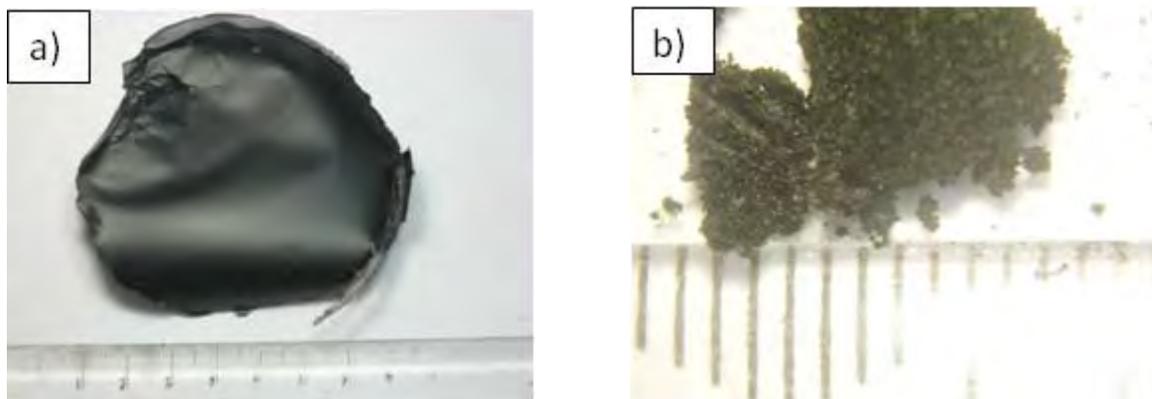


Figura 1. (a), Película de óxido de grafito obtenida por secado y **b)**, Grafeno modificado químicamente (CMG) visto en el microscopio óptico.



Figura 2. Imagen de pintura vinil acrílica comercial color blanco (muestra 1) y pintura vinil acrílica formulada con grafeno modificado químicamente al 1% w.t (muestra 2)

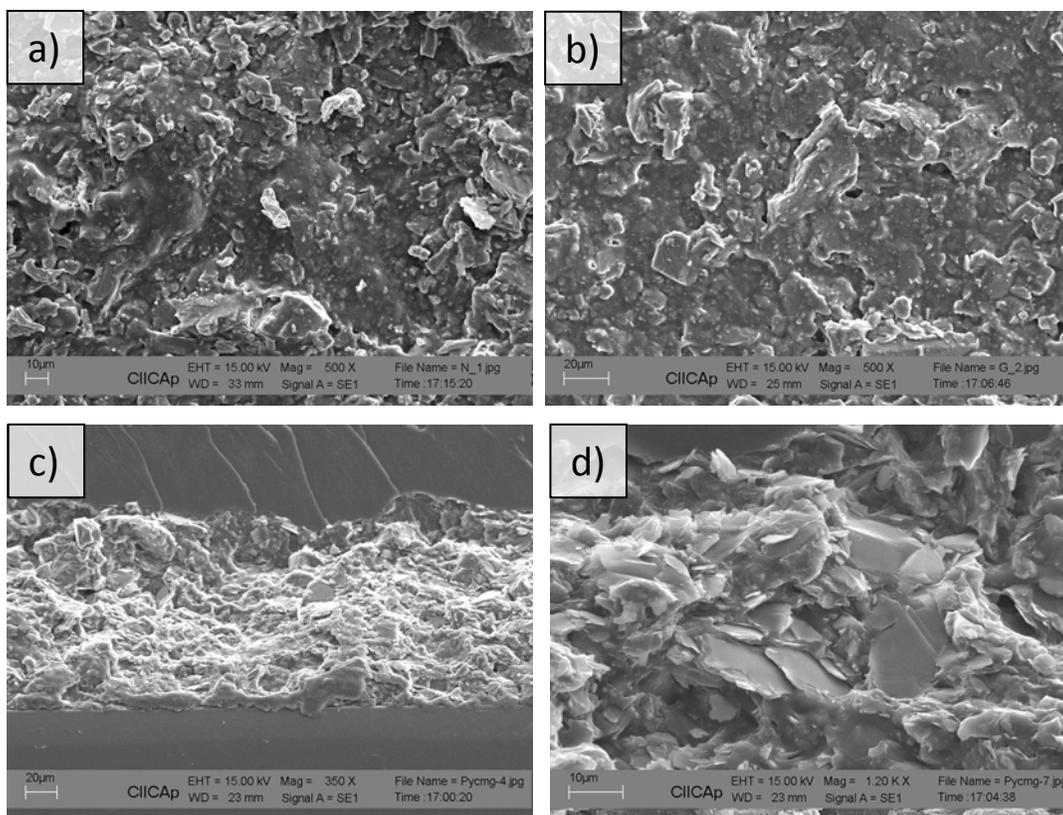


Figura 3. Micrografías de SEM de: **a)**, Vista superior de una película de pintura vinil acrílica y CMG al 1% wt **b)**, Vista superior de una película de pintura vinil acrílica **c)**, Vista seccional de una película de pintura vinil acrílica con CMG al 1 % wt **d)**, Detalle de la muestra anterior.

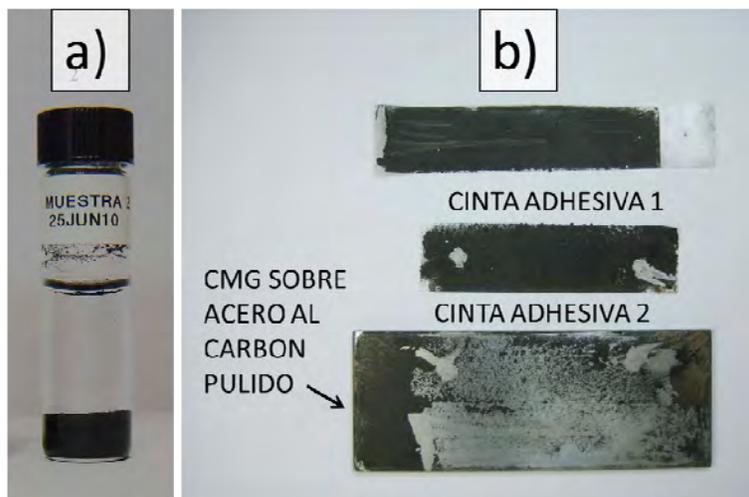


Figura 4. **a)**, Dispersion de grafeno modificado químicamente en agua mostrando baja estabilidad coloidal. **b)**, Prueba de adherencia con cinta adhesiva de una película de grafeno modificado químicamente secado en acero al carbón 1045. Nótese la pobre adhesión del CMG puro al sustrato.

Conclusiones

Las diferentes pruebas de estabilidad coloidal y de adherencia muestran que solo adicionando CMG en pintura vinil acrílica obtenemos una buena estabilidad coloidal y un recubrimiento adhesivo al acero. Los resultados de microscopía indican que el CMG se encuentra dispersado en la pintura seca mostrando su forma típica de hojuelas. Se continuará con la caracterización electroquímica de estos recubrimientos híbridos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a R. Guardián por su apoyo en la microscopía electrónica de barrido. L. Romo agradece al CONACYT por la beca otorgada para realizar mis estudios de Maestría.

Referencias

1. S. Park, R. S. Ruoff, Nature nanotechnology (2009), 4, 217 – 224.
2. L.L. Shreir Corrosion, Newnes-Butterworths, London, 1979 Vol. 1.
3. W.S. Hummers, R.E. Offeman, J. Am. Chem. Soc. (1958),80,1339.

MODIFICACION SUPERFICIAL DE PIEDRA DE CANTERA POR MEDIO DE PLASMA ATMOSFERICO DE HEXAMETILDISILOXANO

O. Pimentel. T.¹, J. A. López-Barrera¹, J. Morales², R. Olayo², A. Ávila-Ortega³

1. Universidad de la Ciudad de México Academia de Física, Universidad de la Ciudad de México, La corona # 320, Col. Loma la palma . DF., CP. 07160, México DF. polimerosplasma@gmail.com 2. Universidad Autónoma Metropolitana Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, oagr@xanum.uam.mx 3. Universidad Autónoma de Yucatán. Facultad de Ingeniería Química. Campus de Ingenierías y Ciencias Exactas. alejandro.avila@uady.mx

Resumen – Este trabajo muestra la modificación superficial en piedras de cantera por medio de plasma atmosférico usando Hexametildisiloxano (HMDSO) como monómero. La medicación superficial se obtuvo usando un reactor de acoplamiento resistivo a una presión de 2.8 Torr para arrancar la síntesis y una potencia de 148 W y una exposición al plasma de 30 minutos. Esta piedra por ser porosa es altamente hidrofílica, por lo que presenta alta mojabilidad. Se usa la técnica de ángulo de contacto para evidenciar su actividad superficial. Los ángulos generados son de 110° en cantera y 105° en vidrio. Es importante destacar que la película que recubre la cantera es incolora y no altera la textura de la piedra. Se discute el diseño en un reactor de plasma atmosférico para la aplicación in situ de la cobertura de HMDSO en cualquier tipo y tamaño de cantera.

Introducción

El plasma es un gas parcialmente ionizado compuesto de electrones, iones, fotones, átomos y moléculas de gas en cualquier estado de excitación. El método más habitual para mantener el estado de plasma es mediante descarga eléctrica. El campo eléctrico transmite la energía a los electrones, que son las especies cargadas que poseen una mayor energía cinética. Esta energía electrónica se transmite a las especies neutras mediante colisiones elásticas o inelásticas. Uno de los plasmas que se intentan desarrollar para su aplicación inmediata es el: Plasma atmosférico. Las descargas típicas a presión atmosférica son la descarga luminiscente y la descarga de barrera dieléctrica. Operan en continuo y poseen velocidades de tratamiento elevadas. En el presente trabajo se discuten resultados de un plasma atmosférico de Hexametildisiloxano aplicado a piedras de cantera así como el posible diseño de un reactor de plasma atmosférico.

Sección Experimental

Se polimerizó por plasma de Hexametildisiloxano la piedra de cantera con dimensiones de 3 x 6 y 1 cm de espesor, manteniendo las siguientes condiciones: tiempo de síntesis 45 min, las condiciones de polimerización fueron; presión de 2.8 torrs y una potencia de 148 watts. Se

utilizo un reactor de plasma de acoplamiento resistivo, el ingreso del monómero a la cámara de reacción se hace justo en el centro del reactor ya que la descarga de los electrodos se da ahí, esto garantiza que el plasma interactué inmediatamente con el sustrato expuesto.

Resultados y Discusión

Recubrimiento hidrofobico

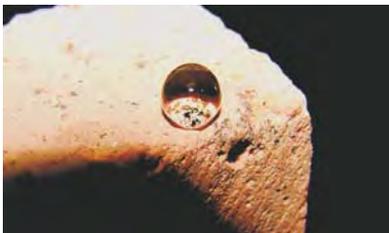
Se modificaron piedras de cantera superficialmente con plasma de Hexametildisiloxano (PPHMDSO), se verifica la actividad superficial ya que los ángulos de contacto generados tienen valores por encima de 120° . Figura 1. Estas piedras de cantera se dejan expuestas a la intemperie al menos por 45 días, manteniendo el recubrimiento adquirido. Se hacen mediciones en todas las caras de la piedra, los resultados obtenidos indican un recubrimiento homogéneo en toda la superficie.

Prototipo de reactor

El prototipo de reactor de plasma atmosférico está construido en una base acrílica de 15 X 20 cm y un espesor de 2 cm. Este acrílico es transparente y tiene en cada una de las esquinas un electrodo donde se conectan las líneas de acero inoxidable, estos cables van forrados de una funda capilar de vidrio con el fin de tener una descarga homogénea, en la arista opuesta se coloca el electrodo aterrizado.

Para iniciar la descarga y generar el plasma en este modelo se utilizo una bobina tesla de 5 Kv, mostrando una descarga homogénea. Para mantener la descarga y presentar un equipo compacto se esta diseñando una fuente de voltaje variable de 0 a 40 Kv para alimentarlo, con lo cual se espera lograr el recubrimiento homogéneo de piedra sin necesidad de vacío. Dados los resultados de la parte experimental estamos en la necesidad de utilizar una bobina tesla que genere 12 Kv. Y en la cual se trabaja aun.

Figura 1



Piedra de cantera recubierta con PPHMDSO

Conclusiones

Se concluye que la polimerización por plasma de Hexametildisiloxano a presión atmosférica es posible y se trabajara en concluir el reactor propuesto para la síntesis. La modificación superficial fue realizada en dos tipos de piedra de cantera rosa y blanca. En ambas piezas el ángulo de contacto tiene la misma medición.

El recubrimiento de PPHMDSO se da en toda la superficie de la piedra aun en la que no está expuesta de manera directa.

Referencias:

1. Ferencz S. Denes and Sorin Manolache Progr in Polymer Science 29, 8, 815-885 2004
2. Limestone Weathering on historical monuments Geological Institute, Aachen University, Working group Wuellnerstrasse 2, D-52062 Aachen, germany
3. José A. López Barrera, Alejandro Avila-Ortega, Juan Morales, Jorge Cervantes and Roberto Olayo. 10, 21, 2007

SÍNTESIS PRECISA DE POLÍMEROS CON ARQUITECTURA O FUNCIÓN ESPECIAL

CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN VÍA ATRP DE MONÓMEROS CON GRUPO AMIDA Y ÉSTER EN SU ESTRUCTURA POR DILATOMETRÍA

Nallely G. Sanchez,¹ M. Judith Percino,² Víctor Chapela,² Guillermo Soriano,² Margarita Cerón²

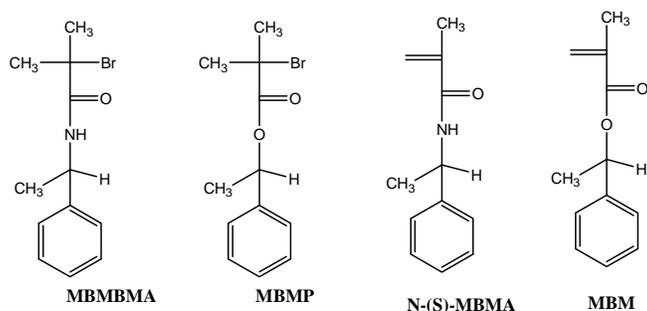
*Maestría en Ciencias Químicas, Centro de Química, Instituto de Ciencias, Universidad Autónoma de Puebla, Complejo de Ciencias (ICUAP) Edif. 103F, 22 Sur y San Claudio, C.P. 72570 Puebla, Puebla, México
Centro de Química, Instituto de Ciencias, Universidad Autónoma de Puebla, Complejo de Ciencias (ICUAP) jpercino@siu.buap.mx, vchapela@siu.buap.mx, guillermo.soriano@icbuap.buap.mx, mceron@siu.buap.mx, Edif. 103F, 22 Sur y San Claudio, C.P. 72570 Puebla, Puebla, México- nallely_san@hotmail.com*

Resumen – Se realizó el estudio de la cinética de la polimerización vía radicales por transferencia de átomo de los monómeros S-(-)- α -metilbencilmetacrilamida (S-(-)- α -MBMA) y del α -metilbencilmetacrilato (α -MBM). La reacción fue llevada a cabo por dilatometría a una temperatura de 48 y 70 °C para evaluar su efecto. El sistema catalítico utilizado fue: (N-metilbencil)-2-metil-2-bromopropanamida o (2-metil-2-bromo)propionato de metilbencilo como Iniciador, bromuro de cobre (CuBr) como Mt^n , Me_6TREN como L, con las relaciones molares de (100:15:15:15); (100:5:15:15); (100:10:15:15) en una solución EtOH/Tolueno (60:40). Los resultados que se obtuvieron muestran que el aumento en la concentración de I favorece que la reacción se lleve a mayor velocidad, en tanto que una baja concentración asegura que la velocidad de la reacción sea constante. Con respecto al efecto que ejerce la naturaleza del I, los resultados muestran que la mejor conversión de polimerización para ambos monómeros fue mayor cuando se empleó el (2-metil-2-bromo)propionato de metilbencilo como I, el cual contiene un grupo éster en su estructura. No se observa un efecto significativo del disolvente sobre la conversión.

Introducción

La polimerización vía radicales libres de monómeros que contienen en su estructura el grupo metacrililo es una estrategia adecuada para la síntesis de homo y copolímeros funcionalizado, lo cual abre la gama de aplicaciones potenciales de dichos polímeros. Por lo que, la síntesis de monómeros vinílicos que contengan en su estructura grupos funcionales es una área de investigación incesante. Por otra parte, avances en la síntesis de polímeros han permitido obtener macromoléculas con longitudes de cadena estrechas empleando condiciones de radicales libres, dichos avances se han conseguido mediante la adición de un agente de control, el cual puede ser un radical estable, un complejo metálico o bien un agente de transferencia. De las 3 principales estrategias que se han desarrollado, destaca la polimerización vía radicales libres controlada por transferencia de átomo (ATRP) por su versatilidad en la amplia gama de monómeros y condiciones susceptibles de polimerizar con características vivientes/controladas. De forma general, el mecanismo que rige la polimerización ATRP implica la desactivación temporal de los radicales en propagación mediante la formación de especies temporalmente inactivas, las cuales son capaces de experimentar ciclos de activación-desactivación, lo cual reduce considerablemente la formación de cadenas de diferentes tamaños.[1] Para optimizar el carácter viviente/controlado de una polimerización se requiere del análisis cinético bajo un amplio intervalo de condiciones de reacción (temperatura, concentraciones de reactivos, disolvente, etc.) para determinar su efecto sobre la velocidad de polimerización y los parámetros macromoleculares tales como el peso molecular y la polidispersidad. Existen varias metodologías que permiten determinar la cinética de reacción, de las cuales sobresale

la dilatometría como una técnica versátil que puede ser empleada en reacciones de polimerización,[2] dicha técnica se basa en el cambio de densidad del medio de reacción como resultado en el cambio de la composición de las especies presentes, es así que el avance de la reacción se monitorea por el descenso o contracción de la mezcla de reacción contenida en un capilar. En el presente trabajo se reporta la cinética de polimerización vía ATRP del monómero N-(S)- α -metilbencilmetacriloilamina (N-(s)- α -MBMA) iniciada por (N-metilbencil)2-metil-2-bromopropanamida, (MBMBMP) y 2-metil-2-bromo propianato de metilbencilo (MBMP) sintetizados previamente en el Laboratorio de Polímeros de la BUAP (Figura 1).



Iniciadores ATRP y monómeros empleados en este trabajo

Sección Experimental

La síntesis de los monómeros y de los iniciadores ha sido reportada previamente en la literatura.[3-5]

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestra el efecto que ejerce la concentración de iniciador sobre la velocidad de polimerización en la reacción ATRP de N-(S)- α -MBMA iniciada por MBMBMA, es claro identificar que a mayor concentración de iniciador existe una mayor conversión, no obstante, a mayor concentración de MMBMA se observa un cambio en la velocidad de consumo, esto es, hasta 5 horas la velocidad es mayor que en el resto de la reacción (5 a 50 h), dicho cambio en pendiente es atribuido a la desactivación del complejo metálico.[6-8] Por otra parte, el aumento en la temperatura suprime dicho cambio en pendiente (Figura 2). El cambio en la polaridad del disolvente no modifico el comportamiento de la cinética de polimerización de N-(S)-MBMA llevada a cabo bajo las mismas condiciones de reacción (Figura 3).

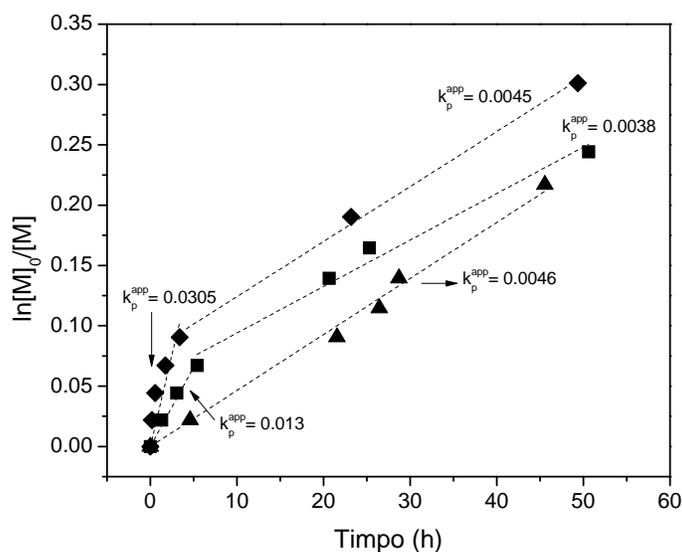


Figura 1 Polimerización ATRP de N-(S)- α -MBMA en etanol /tolueno (60/40) iniciada por MBMBMA a 48 °C $[M]_0/[CuBr]/[Me_6TREN]/[MBMBMA]$ 10015:15:5 ▲ 100:15:15:10 ■, 100:15:15:20 ◆

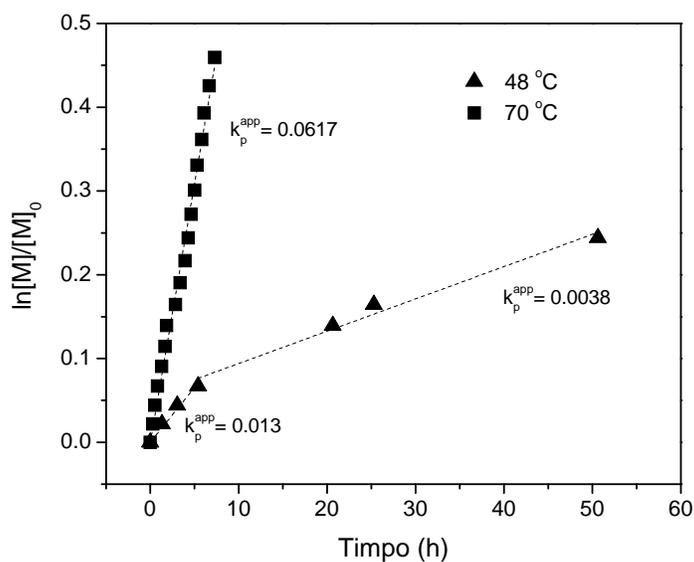


Figura 2 Polimerización ATRP de N-(S)- α -MBMA en etanol /tolueno (60/40) iniciada por MBMBMA $[M]_0/[CuBr]/[Me_6TREN]/[MBMBMA]$ 10015:15:5 a 48 °C ▲ y 70 °C ■

En la Figura 4 se presenta el efecto que ejercen los iniciadores MBMBMA y MBPM sobre la cinética de polimerización de N-(S)-MBMA bajo las mismas condiciones de reacción, a bajos tiempos de reacción la conversión expresada como $\ln[M]_0/[M]$ procede de forma similar para ambos casos, pero posterior a 10 h de reacción la reacción reduce la velocidad para el caso de MBMBMA, lo cual indica que un iniciador con un grupo éster es más activo a la polimerización ATRP de un monómero con grupo amida.

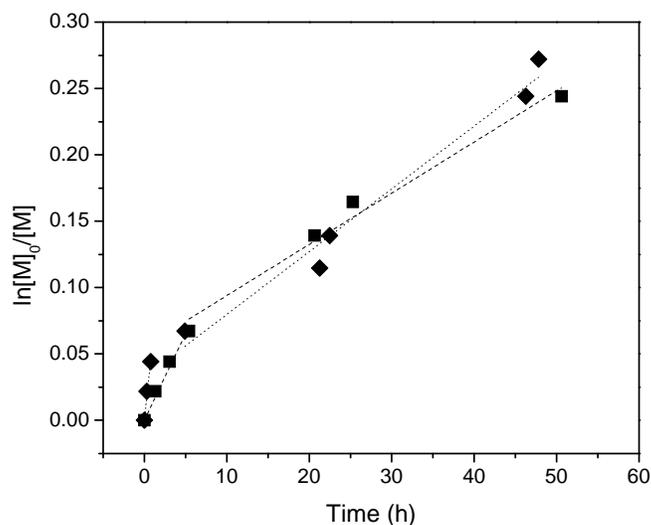


Figura 3 Polimerización ATRP de N-(S)- α -MBMA a 48 °C $[M]_0/[CuBr]/[Me_6TREN]/[MBMBMA]$ en etanol ♦ y etanol/tolueno (60/40) ■

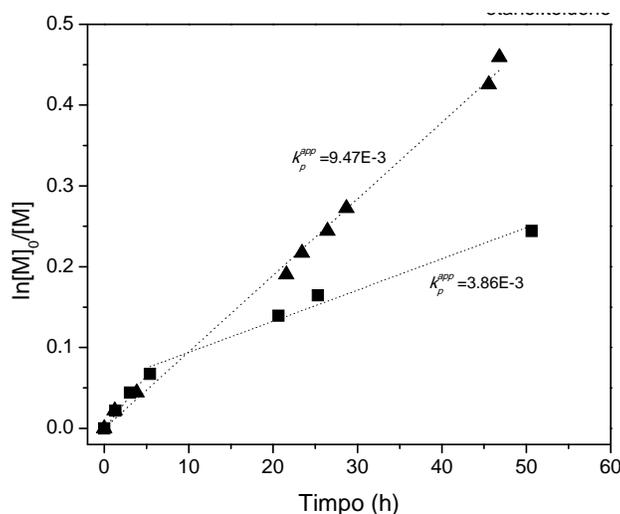


Figura 4 Polimerización ATRP de N-(S)- α -MBMA en etanol /tolueno (60/40) a 48 °C $[M]_0/[CuBr]/[Me_6TREN]/[Iniciador]$ e iniciada por MBMBMA ■ y MBMP ▲

Conclusiones

El uso de nuevos R-X permite llevar a cabo la reacción de polimerización ATRP de monómeros metacrílicos con grupos funcionales amida o éster. El efecto que tienen tales iniciadores sobre la cinética son hasta el momento similares a los reportados en la literatura, no obstante actualmente se realizan mas experimentos para encontrar las condiciones optimas de reacción para alcanzar mayores conversiones. De igual forma se realizan reacciones con el monómero α -MBM bajo las mismas condiciones de reacción para llegar a

conclusiones globales del efecto del grupo funcional presente en el iniciador sobre la velocidad de polimerización de monómeros con grupos funcionales amida y éster.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la VIEP-BUAP y PROMEP el apoyo otorgado a través de los proyectos PEZM-NAT10-G, SOMJ-NAT10-I, CERM-NAT10-I y PTC-200

Referencias

1. W. A. Braunecker; K. Matyjaszewski *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 93.
2. M. Chanda (2000) *Advanced Polymer Chemistry. A Problem Solving Guide*, 1st Ed. New York: Marcel Dekker Inc., 447
3. R. Gutiérrez-Pérez; J. Percino; V. Chapela; C. Alvarez *Designed Monomer & Polym* 1999, 2: 103
4. A. Camacho *Tesis de Licenciatura* 2009, BUAP, México
5. J. G. Soriano-Moro; J. Percino; V. Chapela; M. Cerón *Memorias del XXII Congreso de la Sociedad Polimérica de México* 2009, 360
6. M. Teodorescu; K. Matyjaszewski *Macromolecules* 1999, 32: 4826
7. M. Teodorescu; K. Matyjaszewski *Macromol Rapid Commun* 2000, 21: 190
8. M. J. Percino; V. M. Chapela; A. Camacho; G. Soriano-Moro; M. Cerón *J. Polym. Res* 2010 aceptado DOI 10.1007/s10965-010-9449-6

HOMOPOLIMERIZACIÓN Y COPOLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA VÍA RAFT DE N-VINIL CAPROLACTAMA

Sandra M. Ponce-Vargas¹, Angel Licea-Claverie^{1*} y José M. Cornejo-Bravo²

¹Centro de Graduados e Investigación del Instituto Tecnológico de Tijuana, A.P. 1166, 22000 Tijuana, Baja California -* aliceac@tectijuana.mx; ²Universidad Autónoma de Baja California-jmcornejo@uabc.mx

La técnica RAFT es una técnica de polimerización radicalica controlada aplicable a amplia gama de monómeros bajo gran número de condiciones experimentales, por ello se utilizó en este trabajo para la polimerización de la *N*-vinilcaprolactama (NVCL) monómero cuyo polímero se ha reportado es termosensible y biocompatible y por tanto con amplia aplicación potencial como biomaterial. Se realizó un estudio variando la concentración de iniciador (I) y un estudio cinético utilizando relaciones molares M/CTA/I de 230/1/0.2, 230/1/0.4, 230/1/1 y utilizando como agentes de transferencia de cadena (CTA's) un tritiocarbonato sintetizado en el laboratorio y un ditiocarbamato comercial. En cuanto al uso del CTA tritiocarbonato, para la relación 230/1/0.2 se obtuvieron conversiones no mayores a 31% e índices de polidispersidad (IPD) entre 1.2-1.5. En la relación 230/1/0.4 la conversión se incrementó hasta 45%, el peso molecular (M_n) se mantuvo relativamente constante y el IPD disminuyó con el tiempo. Con una relación 230/1/1 la conversión se incrementó significativamente hasta 95%, el M_n cambió poco pero el IPD aumentó de 1.2 a 1.5. En base a este estudio se seleccionó la relación 230/1/0.4 para copolimerizar al azar NVCL utilizando como co-monómeros el metacrilato de metilo, el ácido 5-metacrililoiloxi pentanoico y la *N*-vinilpirrolidona en proporción del co-monómero de 5, 10 y 15%, con el fin de estudiar el efecto del comonómero sobre la LCST de la poliNVCL. La copolimerización RAFT fué posible y se encontró un efecto del tipo y contenido de co-monómero sobre la LCST de la poliNVCL. Se probó que la polimerización RAFT de la NVCL también es factible utilizando un CTA ditiocarbamato comercial, pero los estudios cinéticos revelan que la relación CTA/I debe ser ajustada, El mejor resultado se obtuvo con la relación CTA/I de 5/1 (M/CTA/I=230/1/0.2).

Introducción

La importancia del estudio de la poliNVCL 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 células lo que la hace valiosa en biomedicina y biotecnología.¹

Existe muy poca información reportada en cuanto a alguna técnica de polimerización viviente de la NVCL. La técnica RAFT (Transferencia de Cadena Reversible de Adición-Fragmentación) es una técnica de polimerización radicalica controlada viviente 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 homopolimerización y copolimerización realizados utilizando agentes de transferencia de cadena (CTA's) tritiocarbonato preparado en el laboratorio y ditiocarbamato comercial, así como la determinación de la LCST.

Sección Experimental

Síntesis

Para la homopolimerización se utilizó el monómero NVCL, los disolventes ρ -dioxano y acetonitrilo; los iniciadores 4,4'-azobis(4-cianopentanol) (ACP) y 2,2'-azobis-

isobutironitrilo (AIBN) y los CTA's tritiocarbonato de 2-ciano-5-hidroxipentano-2-il dodecilo (CTA₁) y ditiocarbamato de cianometil *N*-metil-*N*-fenilo (CTA₂) (Figura 1). Las reacciones se llevaron a cabo a una temperatura de 60 y 90 °C. Se utilizó una concentración de monómero de 2.4 mol/L y se variaron las relaciones molares M/CTA/I y los tiempos de reacción. El peso molecular teórico ($M_{n,calc}$) para todas las reacciones se calculó con la Ecuación 1.

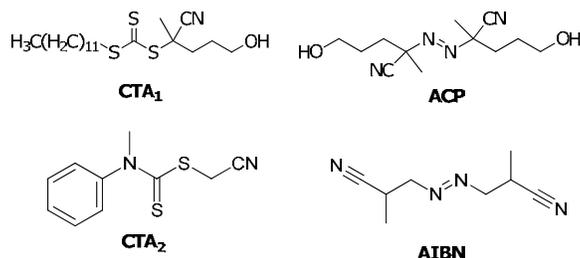


Figura 1. Agentes de transferencia de cadena tritiocarbonato (CTA₁), ditiocarbamato (CTA₂) e iniciadores térmicos (ACP y AIBN) utilizados en la síntesis de polímeros de NVCL.

$$M_{n(calc)} = M_T \cdot M_{w,mon} \cdot conv + M_{w,CTA} \quad (1)$$

donde:

M_T = Relación de Moles de monómero por cada mol de CTA

$M_{w,mon}$ = Peso molecular del monómero

conv = Conversión de monómero

$M_{w,CTA}$ = Peso molecular del CTA

En el caso de la copolimerización al azar de NVCL se llevó a cabo en *p*-dioxano a 90 °C a 22 h, en presencia de CTA₁ e iniciador ACP. Se utilizó una relación M_T /CTA/I de 230/1/0.4. Se utilizó un co-monómero hidrofílico (*N*-vinilpirrolidona, NVP) y uno hidrofóbico (Metacrilato de metilo, MMA). Se utilizaron porcentajes de co-monómero del 5, 10, 15 % en la receta. El peso molecular teórico ($M_{n,teórico}$) se calculó con la Ecuación 2.

$$M_{n(Teórico)} = \left[\sum_i f_i \cdot M_T \cdot M_{wi} \right] + M_{w,CTA} \quad (2)$$

donde:

f_i = Fracción molar inicial del monómero *i*

M_T = Moles totales de monómero por mol de CTA

M_{wi} = Peso molecular del monómero *i*

$M_{w,CTA}$ = Peso molecular del CTA

Caracterización

Se utilizó la Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) para obtener el peso molecular y polidispersidad de los polímeros. Se utilizó como fase móvil DMF+LiBr 20 mM y un valor de dn/dc de poliNVCL en DMF a 40 °C de 0.0701 mL/g.

La LCST se determinó por calorimetría diferencial de barrido (DSC) utilizando solución amortiguadora de pH 7.4.

Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos para la cinética de homopolimerización de NVCL variando la relación CTA/I utilizando el CTA₁.

Tabla 1. Cinética de polimerización RAFT de NVCL en ρ -dioxano a 90 °C variando la relación CTA/I en presencia de CTA₁ e iniciador ACP ($M_n(\text{calc})100\%=32,400$ g/mol).

Exp.	Relación CTA/I	t (h)	Conv. (%)	$M_n(\text{calc})$ (g/mol)	$M_n(\text{GPC})$ (g/mol)	IPD
1	5/1	3	25.1	8,300	10,900	1.33
2		4	26.3	8,600	9,600	1.24
3		10	26.9	8,800	11,200	1.21
4		20	28.1	9,200	10,100	1.32
5		30	29.2	9,600	25,800	1.32
6	2.5/1	3	40.8	13,000	19,000	1.61
7		4	40.9	13,100	14,900	1.59
8		10	42.2	13,500	18,800	1.24
9		20	43.1	13,800	18,700	1.28
10		30	44.7	14,600	16,400	1.23
11	1/1	3	64.3	21,000	21,000	1.31
12		4	68.9	22,500	26,000	1.35
13		10	70.0	22,800	21,800	1.45
14		20	70.9	23,100	21,800	1.31
15		30	94.6	30,700	27,300	1.39

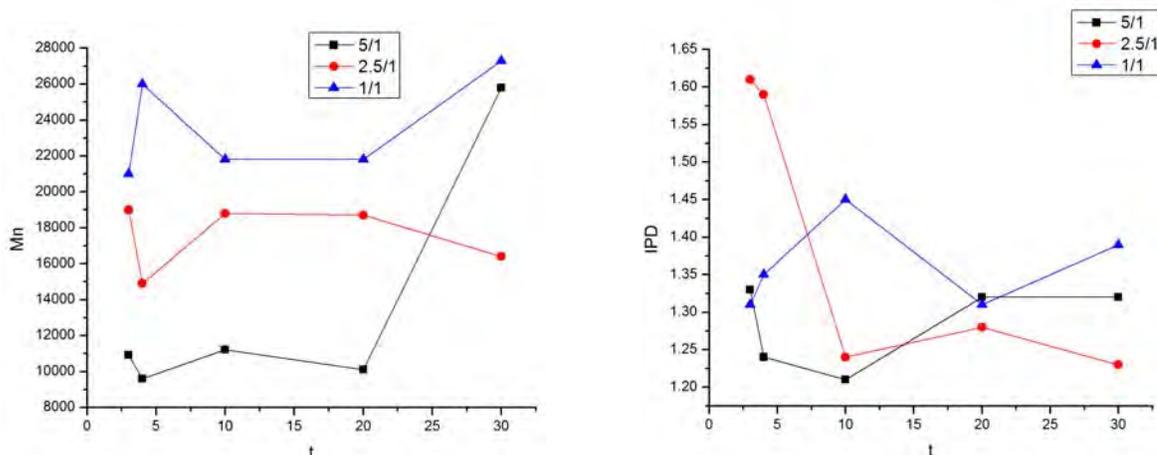


Figura 2. Dependencia del M_n e IPD con el tiempo para la polimerización de NVCL en presencia del CTA₁.

En cuanto a la conversión se observa que se incrementa con respecto al tiempo y al aumentar la concentración de iniciador. Los pesos moleculares fueron más altos al incrementar la concentración de iniciador, obteniéndose mayores M_n en la relación CTA/I

de 1/1 (21,000-28,000 g/mol). En cuanto al IPD se observa que se mantiene entre 1.2-1.4 con respecto al tiempo en las relaciones CTA/I 5/1 y 1/1, mientras que con la relación 2.5/1 disminuye hasta alcanzar valores de 1.2. En ninguno de los casos se observa un comportamiento cinético RAFT clásico = incremento lineal de M_n con tiempo de polimerización.

En la Tabla 2 se presentan los resultados para la homopolimerización de NVCL variando la relación CTA/I en presencia del CTA₂.

Tabla 2. Polimerización RAFT de NVCL en acetonitrilo a 60 °C en un tiempo de 18 h y en presencia de CTA₂ e iniciador AIBN ($M_{n100\%}=32,200$ g/mol).

Exp.	[CTA] ₀ /[I] ₀	t (h)	Conv. (%)	M _n (calc) (g/mol)	M _{n, GPC} (g/mol)	IPD
16	7.5/1	18	34.6	11,300	47,900	1.15
17	5/1	18	71.0	23,000	40,400	1.20
18	2.5/1	18	13.6	4,600	46,700	1.22

Se observa que en los dos casos extremos en la relación CTA/I, es decir mayor cantidad de iniciador (2.5/1, caso 18) y mayor cantidad de CTA (7.5/1, caso 16), las conversiones obtenidas son bajas, comparadas con las que se pueden obtener utilizando una relación de 5/1 (70%). En los tres casos a las 18 h el peso molecular está por arriba del calculado, sin embargo se observan IPD muy bajos disminuyendo al incrementar la concentración de CTA obteniéndose valores de hasta 1.15 (caso 16). Es evidente que el experimento 17 nos da las mejores condiciones para la polimerización RAFT de la NVCL.

Sin embargo, debido a que un CTA del tipo ditiocarbamato no es un buen candidato para polimerizar monómeros metacrílicos, y a que el estudio cinético completo realizado con el CTA₁ (tritiocarbonato), demostró que se obtuvieron valores de M_n , conversión e IPD aceptables para la técnica RAFT con la relación CTA/I de 2.5/1, siendo los CTA's tipo tritiocarbonatos versátiles en su uso en la polimerización de una amplia gama de monómeros; se utilizaron esas condiciones y ese CTA para sintetizar copolímeros al azar de NVCL con co-monómeros hidrofílicos e hidrofóbicos.

Tabla 3. Copolimerización RAFT de NVCL en ρ -dioxano a 90 °C en un tiempo de 22 h y en presencia de CTA₁ e iniciador ACP.

Exp	Polímero	Rend. (%)	M _n (calc) (g/mol)	M _n (GPC) (g/mol)	IPD	LCST pH 7.4 (° C)
19	PoliNVCL	43.1	13,800	16,600	1.28	31.3
20	Poli(NVCLcoMMA _{5%})	41.5	13,300	17,100	1.8	27.9
21	Poli(NVCLcoMMA _{10%})	39.0	12,300	19,900	1.35	-
22	Poli(NVCLcoMMA _{15%})	48.9	15,400	53,100	1.26	-
23	Poli(NVCLcoNVP _{5%})	45.3	14,800	27,600	1.19	37.8
24	Poli(NVCLcoNVP _{10%})	47.9	15,400	25,400	1.14	38.3
25	Poli(NVCLcoNVP _{15%})	47.7	15,200	20,400	1.45	38.6

En la Tabla 3 se presentan los resultados para la copolimerización de NVCL y la determinación de la LCST. El caso 19 es un homopolímero de NVCL sintetizado bajo las mismas condiciones de reacción que los copolímeros con fines comparativos. A excepción del caso 20, las reacciones de copolimerización presentaron un IPD similar al obtenido en el homopolímero y a excepción del caso 22, los pesos moleculares obtenidos resultaron entre 17,000 y 27,000 g/mol. En cuanto a la LCST de la poliNVCL vemos claramente como se modifica en presencia de co-monómeros. En el caso de co-monómeros hidrofóbicos disminuye de 31 a 28 °C y en el caso de co-monómeros hidrofílicos se incrementa considerablemente de 31 a 38 °C que además está ligada al incremento de la proporción de co-monómero (casos 23-25).

Conclusiones

Comparando las cinéticas realizadas con el CTA₁ se concluyó que las mejores condiciones para obtener el peso molecular calculado, polidispersidad y rendimiento aceptables son con la relación CTA/I de 2.5/1. En general utilizando el CTA tipo tritioarbonato no se observa un comportamiento de polimerización RAFT clásico ya que, utilizando como ejemplo la relación CTA/I de 2.5/1, se obtuvieron pesos moleculares altos desde las primeras horas de reacción manteniéndose mas o menos constante (entre 14,000-19,000 g/mol). En cuanto al IPD en los tres casos disminuye con respecto al tiempo, tal y como se espera en una polimerización RAFT. El rendimiento de reacción varía de acuerdo a la proporción CTA/I, obteniéndose porcentajes de conversión más altos (70-90 %) a concentraciones de iniciador mayores (CTA/I de 1/1). Es evidente que utilizando un CTA tipo ditiocarbamato en la polimerización de NVCL se obtiene un mejor control de la reacción obteniéndose polidispersidades bajas de hasta 1.1, sin embargo, la versatilidad de los CTA's tipo tritioarbonatos le da más importancia para su uso en reacciones de copolimerización. La presencia de un co-monómero modifica la LCST de la poliNVCL en los copolímeros al azar, incrementándola al tratarse de un co-monómero hidrofílico (NVP) y disminuyéndola en presencia de un co-monómero hidrofóbico (MMA), de manera análoga a lo reportado para copolímeros de la poli(*N*-isopropilacrilamida).²

Agradecimientos

Este trabajo fue desarrollado con el apoyo recibido de la DGEST (2537-09P).

Referencias

1. E. Makhaeva, H. Tenhu, A. Khokhlov. *Macromol.* **1998**, *31*, 6112-6118.
2. R. Salgado-Rodríguez, A. Licea-Claveríe, K.F. Arndt. *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 1931-1946.

FUNCIONALIZACIÓN DE POLIPROPILEN GLICOL HIDROXITERMINADO CON GRUPOS NITRÓXIDO.

Márquez-Lamas U.¹, Bonilla-Cruz J.¹, Lara-Ceniceros T. E.¹, Saldívar-Guerra E.²

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 – uriel.marquez@cimav.edu.mx, jose.bonilla@cimav.edu.mx, tania.lara@cimav.edu.mx, ²Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) esaldivar@ciqa.mx

Resumen – A new, simple and general approach for the end-functionalization with nitroxide moieties, of polypropylene glycol hydroxyl-terminated (PPG) using for the first time oxoammonium salts (Br-TEMPO) in the presence of Et₃N in solution under mild reaction conditions is discussed. As far we know the oxoammonium salts has not been used before for this end in polymers. The functionalization process is carried out using only one synthetic pathway in where high levels of functionalization (98%) measured by ¹H-NMR and titration (as indirect test) were found. A functionalization reaction mechanism is proposed, in where peroxides groups are formed. The structure of the difunctional macroalkoxyamine containing peroxide bonds at the ends of each chain was confirmed by ¹H-NMR.

Introducción. Great interest has been focused on functional polymers as building blocks for the synthesis of block and graft copolymers, polymer networks, and chain-extended polymers^{1,2}. Block copolymers exhibit unique and useful properties in both solution and solid state due at the thermodynamic incompatibility between each block, given as results novel morphologies (highly ordered domains) depending of the block copolymer composition and the microphase separation. In particular, amphiphilic block copolymers such as polystyrene-*block*-polypropylene glycol (PSt-*b*-PPG) are very attractive materials from both the scientific and the industrial point of view, due at their hydrophobic/hydrophilic behavior, which could be used in potentials applications in drug delivery systems³, biomedical applications⁴, compatibilizers⁵ and as templates to synthesize inorganic nanoparticles⁶. Considerable efforts have been committed for the synthesis of this kind of diblock copolymers: i) by a free radicals process⁷; ii) anionic polymerization^{8,9}. In the context of controlled radical polymerization (CRP) technique by nitroxide mediated polymerization (NMP), some works have explored the synthesis of diblock copolymers of PPG-*b*-PSt using a macroalkoxyamine (modifying one chain end of PPG with an alkoxyamine derivative from SG1) in the presence of St.^{10,11} According with our knowledge few works have disclosed the synthesis of triblock copolymers of PSt-*b*-PPG-*b*-PSt using a prepolymer of PPG functionalized at the ends of each chain with nitroxide moieties (bifunctional macroalkoxyamines) in the presence of St. On the other hand, nitroxides are free stable radicals that in the presence of a specific counter-ion could lead to oxoammonium salts (OS)¹². This kind of salts are powerful, selective and nonmetallic oxidants extensively used for the oxidation of primary and secondary alcohols to aldehydes and ketones, respectively¹³⁻¹⁵. Several scientific studies using (OS) like oxidants have been developed until our days, since that Guluve *et al.*,¹⁶ reported for first time the use of this salts like oxidant agents. However, we have found that the (OS) not only are excellent oxidant agents but that, in the presence of a basis (ej. triethylamine, Et₃N), the chemistry of oxidation radically changes towards chemistry of functionalization, which is not an obvious result. Thus, on this basis, in principle practically any substrate, molecule or chemical

compound containing hydroxyl groups could be functionalized with nitroxide moieties in only one step.

In summary, some strategies of synthesis have been developed in order to obtain amphiphilic diblock copolymers of PSt-*b*-PPG or PSt-*b*-PPG-*b*-PSt, using difunctional macroalkoxyamine for NMP. However, all these novel approaches involve numerous synthetic pathways and sophisticated methods of purification. In this study we disclose a simple, robust and general approach for the end-functionalization with nitroxide moieties, of polypropylene glycol hydroxyl-terminated (PPG) using for the first time oxoammonium salts (Br-TEMPO) in the presence of Et₃N in solution. Notice that as far we know the oxoammonium salts has not been used before for this end in polymers. The functionalization process is carried out using only one synthetic pathway in where high levels of functionalization measured by ¹H-NMR and titration (as indirect test) were found. A functionalization reaction mechanism is proposed, in where peroxides groups are formed. The structure of the difunctional macroalkoxyamine containing peroxide bonds at the ends of each chain was characterized by ¹H-NMR and ATR-FTIR.

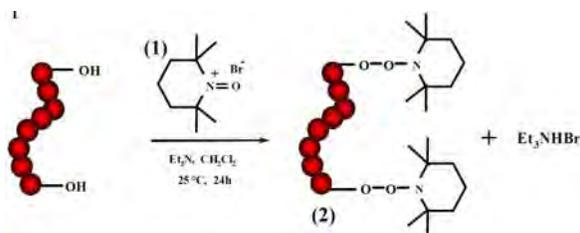
Experimental. ¹H NMR experiments were recorded using an FT-NMR Jeol Eclipse 300 instrument at 300 MHz in CDCl₃ at room temperature. ATR-FTIR spectra were recorded on a Thermo-Nicolet 6700 spectrometer of 4000–400 cm⁻¹ using 42 scans and 4 cm⁻¹ of resolution.

Purification of poly(propylene glycol) hydroxyl-terminated (PPG) 30 g of PPG (130–190 ppm of phenolic antioxidant) was purified on a chromatographic column which was previously slurry-packed with silica gel. The column was eluted using 300 mL of CH₂Cl₂ in order to remove the antioxidants. The fractions containing pure poly(propylene glycol) hydroxyl-terminated without antioxidants, PPG_w/a) were combined and dried on a vacuum oven at room temperature overnight. PPG_w/a (30 mg) was characterized by ¹H NMR and ATR-FTIR spectroscopy.

Synthesis of oxoammonium bromide salt: Br-TEMPO. In a typical experiment¹⁷ bromine, was added slowly to a solution of TEMPO (5 g, 0.032 mol in 100 mL of CCl₄). A brown solid was formed instantaneously and was purified by soxhlet extraction system using CCl₄. The Br-TEMPO salt was dried over vacuum at room temperature overnight (yield = 95%). ¹H-NMR (CDCl₃): δ(ppm): 2.3–2.7 (m, 6H), 1.7–2.0 (s, methyl, 12H).

Synthesis of the bifunctional macroalkoxyamine TEMPO-PPG-TEMPO 25 g of PPG without antioxidants (PPG_w/a, 0.041 mol of –OH groups) were dissolved in 20 mL of CH₂Cl₂ in the presence of triethylamine (Et₃N, 4.58 g, 0.045 mol) in a 100 mL glass reactor. After that, 9.71 g (0.041 mol) of Br-TEMPO salt were dissolved into 80 mL of CH₂Cl₂ and were added drop-wise to the reactor. A solid was formed instantaneously (Et₃NHBr) indicating indirectly that the functionalization reaction have being carried out. The functionalization reaction proceeded during 12 h at 60 °C under nitrogen atmosphere. The solution was filtered and the solid (Et₃NHBr) obtained was characterized by ¹H-NMR. The solution filtered containing TEMPO-PPG-TEMPO was purified on a chromatographic column using CH₂Cl₂. TEMPO-PPG-TEMPO (30 mg) was characterized by ¹H NMR and ATR-FTIR spectroscopy.

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.



Scheme 1. Schematic representation of the functionalization of PPG-hydroxy terminated with TEMPO mediated by oxoammonium bromide salt.

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.¹⁷ 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 site 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). Figure 1 shows ¹H-NMR spectra corresponding to: A) PPG virgin, B) PPG-T (PPG functionalized with TEMPO).

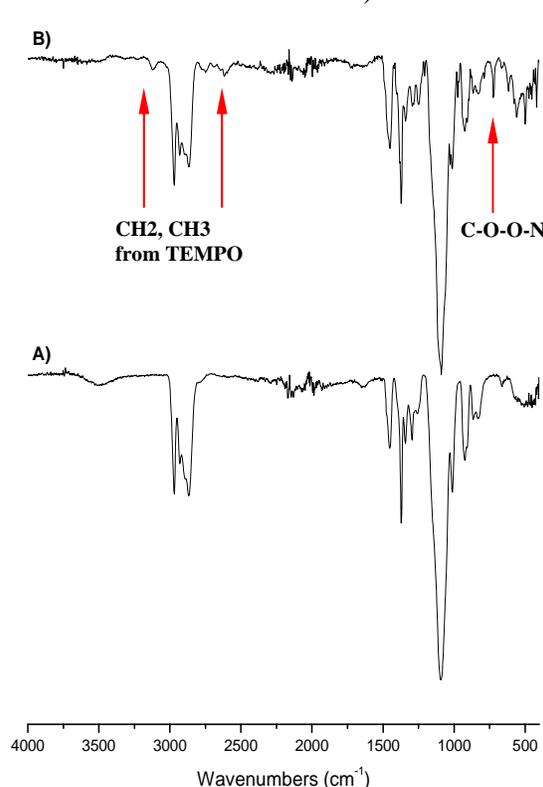


Figure 1. ATR-FTIR: A) PPG-OH, B) PPG-T (PPG functionalized with TEMPO)

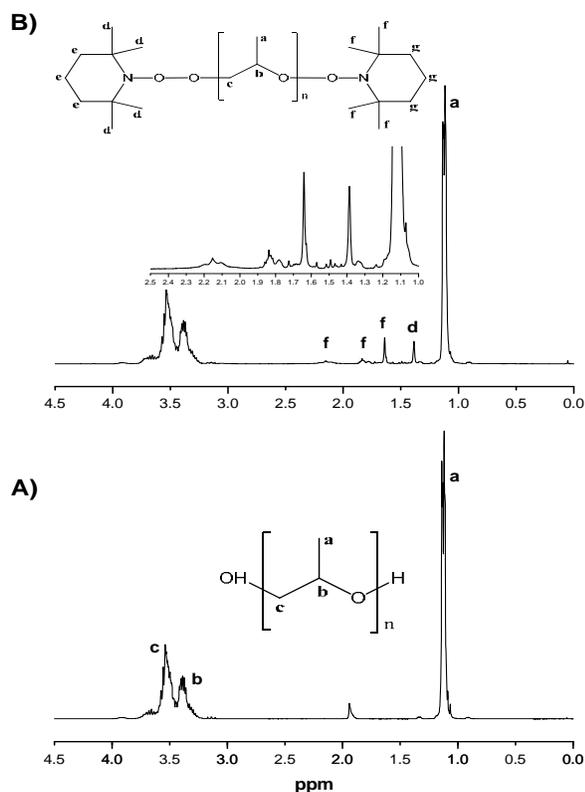


Figure 2. ¹H NMR: A) PPG-OH, B) PPG-T (PPG functionalized with TEMPO)

Figure 1A shows typical bands from PPG-OH at 3500 cm⁻¹ corresponding to stretch intermolecular hydrogen bonding (-OH), C-H stretch: ν_s 2969 cm⁻¹ and ν_{as} 2867 cm⁻¹ both of -CH₃, ν_{as} 2923 cm⁻¹ of -CH₂-; C-H bend: ν_s 1452 cm⁻¹ and ν 924 cm⁻¹ out-of-plane both

of $-\text{CH}_2-$, ν_s 1372 cm^{-1} of $-\text{CH}_3$; ν 1342 cm^{-1} corresponding to wag intermolecular $\text{C}-\text{H}\cdots\text{OH}$; $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ stretch ν_s 1094 cm^{-1} and ν_s 1012 cm^{-1} corresponding to primary alcohol. Figure 1B shows a new band at 700 cm^{-1} attributed to peroxide bond¹⁸. Also at 2600 cm^{-1} and 3100 cm^{-1} new vibrations were observed and attributed to aliphatic groups CH_2 and CH_3 , respectively, from TEMPO. In Figure 2A characteristic chemical shifts from PPG-OH are shown: ^1H NMR (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 1.02-1.2 (m, 3H, $-\text{CH}_3$), 3.2-3.45 (m, 1H, $-\text{CH}-$), 3.45-3.7 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$). Figure 2B shows a new chemical shifts at 1.4-1.6 ppm and 1.8-2.1 ppm assigned to CH_3 and CH_2 groups, respectively, of the piperidine ring from TEMPO. The efficiency was measured by titration and confirmed by ^1H -NMR (90%) on basis at the new chemical shifts.

Conclusiones. For the first time, PPG-OH was functionalized with TEMPO moieties using OS (Br-TEMPO). The results lead to the following conclusions: i) The OS are strong candidates for the functionalization of PPG containing hydroxyl groups. This new approach of synthesis opens up several possibilities of applications in the generation of novel materials (block copolymers) following a facile chemistry pathway. ii) High efficiencies of functionalization were found. iii) Spectroscopic evidences by ^1H -NMR for the functionalization of PPG with TEMPO was provided and the presence of the peroxidic bond was confirmed and quantified by titration.

Knowledgments. Thanks are given to CONACYT by the support of this research (grant 84322)

References

1. Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Iatrou, H. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *189*, 1-124.
2. Davis, K. A.; Matyjaszewski, K. *Adv. Polym. Sci.* **2002**, *159*, 1-157.
3. Bae Y.; Cabral, H.; Kataoka, K. In *Block Copolymers in Nanoscience*, 2nd ed.; Lazzari, M., Liu, G., Lecommandoux, S, Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA:Weinheim, 2006; Vol. 4, p 73.
4. Napoli, A.; Sebök, D.; Senti, A.; Meier, W. In *Block Copolymers in Nanoscience*, 2nd ed.; Lazzari, M., Liu, G., Lecommandoux, S, Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA:Weinheim, 2006; Vol. 3, p 59.
5. Sheiko, S. S. *Adv. Polym. Sci.* **2000**, *151*, 61-174.
6. Bloch, E.; Phan, T.; Bertin, D.; Llewellyn, P.; Hornebecq, V. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, *12*, 612-620.
7. Alli, A.; Hazer, A.; Menceloğlu, Y.; Şüzer, S. *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 740-750.
8. Quirk, R. P.; Lizarraga, G. M. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1395-1404.
9. Quirk, R. P.; Kim, J.; Kausch, C.; Chun, M. *Polym. Inter.* **1996**, *39*, 3-10.
10. Beaudoin, E.; Dufils, P.E.; Gigmes, D.; Marque, S.; Petit, C.; Tordo, P.; Bertin, D. *Polymer*, **2006**, *47*, 98-106.
11. Vinas, J.; Chagneux, N.; Gigmes, D.; Trimaille, T.; Favier, A.; Bertin, D. *Polymer*, **2008**, *49*, 3639-3647.
12. Nilsen, A.; Braslau, R. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 697-717
13. Ma, Z.; Bobbitt, J. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6110-6114.
14. Nora de Souza, M. V. *Mini-Review in Org. Chem.* **2006**, *3*, 155-165
15. Shibuya, M.; Tomizawa, M.; Iwabuchi, Y. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*(12), 4750-4752
16. Golubev, V. A.; Rozantsev, E. G.; Neiman, M. B. *Izv Akad Nauk Gruz SSR Ser Khim* **1965**, 1927-1936.
17. Bonilla-Cruz, J.; Lara-Ceniceros, T. E., Saldívar-Guerra, E.; Jiménez-Regalado, E. *Macromol. Rapid. Commun.* **2007**, *28*, 1397-1403.
18. Lin, W.; Frei, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9292-9298.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIFOSFACENOS MODIFICADOS PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS.

E. C. Martínez-Ceballos^{1,2}, R. Vera-Graziano¹ y G. Martínez-Barrera²

¹ Instituto de Investigación en Materiales, Departamento de Polímeros, Coyoacán, D. F., 04510, México - grazlano@servidor.unam.mx; ² Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, México – gonzomartinez02@yahoo.com.mx, evycam74@gmail.com.

Se sintetizaron copolímeros de ácido láctico (LA) y/o 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) sobre una cadena polimérica inorgánica de polifosfacenos, PFC, mediante polimerización por condensación para su uso como materiales de restauración dental. Dada su biocompatibilidad el LA no produce efectos tóxicos o cancerígenos en contacto con tejidos humanos, más aun, sus productos de degradación no interfieren negativamente con el organismo. El HEMA es un éster acrílico que se utiliza en prótesis y materiales de reconstrucción de huesos y dientes; su grupo vinílico facilita su polimerización in-situ con otros monómeros acrílicos como el Bis-GMA, que es un monómero ampliamente usado en selladores y resinas de restauración dental. El HEMA también tiende a mejorar las propiedades mecánicas y la estabilidad del polifosfaceno. La cadena principal del polifosfaceno es muy flexible como para obtener propiedades mecánicas y juega un papel importante como guía en la regeneración de tejidos; adicionalmente, es susceptible de modificarse con grupos esterés, anhídridos, así como con grupos insaturados que facilitan el entrecruzamiento químico por medios termoquímicos y fotocatalíticos. Las reacciones se realizaron a temperatura ambiente para evitar la descomposición o la homopolimerización de los monómeros adicionados. Con base en las propiedades de cada monómero se pretende obtener un andamio molecular (scaffold) de los copolímeros sintetizados para incorporarlos en una resina dental funcionalizada de Bis-GMA reforzada con partículas inorgánicas. Se presentan los resultados obtenidos incluyendo la caracterización por RMN, FTIR, TGA y DSC que corroboran la formación del biopolímero.

Introducción

En la actualidad una gran variedad de biopolímeros han sido aplicados en diferentes áreas de la medicina, dentro de las cuales, se encuentran: materiales de operación quirúrgica, prótesis y órganos artificiales (temporales o permanentes), reparación de hueso, oftalmología, medicina dental, sistemas de liberación controlada y biosensores. Aplicaciones que son posibles debido al grado de biocompatibilidad, biodegradabilidad y de bioabsorción de los biopolímeros.

Los biopolímeros sintéticos exhiben propiedades físicas, químicas y de degradación, previsibles y reproducibles, que en principio pueden ser modificadas para satisfacer los requerimientos específicos de una aplicación determinada. Los poli(α -hidroxiácidos) son los polímeros biodegradables sintéticos más estudiados en la preparación de scaffolds y los más utilizados en el campo biomédico (stents, suturas, etc.). Este grupo incluye al poli(ácido glucólico) (PGA), poli(ácido láctico) (PLA), así como a las policaprolactonas (PCL) y sus copolímeros.

Los polifosfacenos son polímeros híbridos inorgánicos-orgánicos con una cadena principal de unidades repetitivas de fósforo y nitrógeno, alternados; en cada fósforo se localizan dos

o imidazol. La sustitución se realiza a temperaturas de alrededor de 30°C, lo que evita la descomposición o polimerización de los monómeros que se adicionan.

En el presente trabajo se realizó la síntesis de un biomaterial polimérico mediante la copolimerización de ácido láctico (LA) y/o 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) sobre una cadena polimérica de polifosfaceno, para su uso como resina dental.

Sección Experimental

En el desarrollo experimental se utilizaron cuatro materiales, que fueron injertados a una cadena principal de polifosfeno (PFC); este último obtenido mediante la polimerización del hexaclorocianofosfato (HCCP). El trímero se purificó mediante sublimación a 50°C, se colocó en un vial de 25 mL, cubierto de papel aluminio y se selló; posteriormente se le aplicó vacío por 15 min. Se colocó en la estufa a 250°C por 4 horas, finalmente se purificó mediante precipitación en un sistema Tetrahidrofurano (THF)/n-Heptano 1:2; los disolventes fueron previamente purificados y secados (Figura 1).

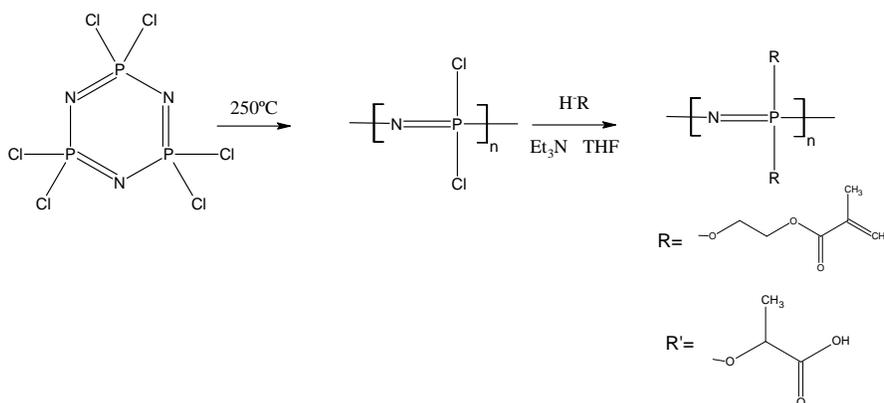


Figura 1. Diagrama de la síntesis y sustitución del Polifosfaceno

Una vez obtenido el Polifosfaceno (P1) se llevo a cabo la inserción de los compuestos con las siguientes relaciones: P2 - Poli HEMA- PFC (3:1 mol), P3 - Poli HEMA- PFC (6:1 mol), y P4 - Poli HEMA-PLA-PFC (3:3:1 mol). Los compuestos se colocaron en viales de 25 mL y se les agregó 1 mL de THF y una relación 1:1 de trietil amina (Et₃N) con respecto al injerto. Se dejo por 2 días a T_{amb}. Trascurrido el tiempo de reacción se purifico de igual forma que el Polifosfaceno, P1.

Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

Los espectros fueron obtenidos en un Espectrómetro Infrarrojo Nicolet Avatar 360 FTIR y procesados en Excel.

Análisis Calorimétrico Diferencial de Barrido (DSC)

Se pesaron de 3-6 mg de muestra en crisoles de aluminio, se sellaron y colocaron en un equipo TA-Instruments modelo 2910 MDSC. Las condiciones de análisis se establecieron de -100 a 150 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min bajo un flujo de nitrógeno gas de 50mL/min para mantener una atmósfera inerte.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para la obtención del termograma se pesaron 5 mg de muestra sobre crisoles de alúmina y se colocaron en un equipo TA-Instruments SDT modelo Q600. Las muestras se analizaron desde T_{amb} (~25°C) a 600°C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min bajo atmósfera inerte de nitrógeno gas.

Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros fueron adquiridos a una temperatura de 298 K en un espectrómetro marca BRUKER modelo AVANCE 400 MHz, empleando un “probe” de 5mm de detección inversa.

Resultados y Discusión

Mediante el análisis de Infrarrojo de los copolímeros, se observaron diferentes grupos funcionales (Tabla 1):

Tabla 1. Bandas IR características de los copolímeros

(cm ⁻¹)	Copolímero			
	P1	P2	P3	P4
3325				OH
2981		CH ₃	CH ₃	CH ₃
2947		CH ₂	CH ₂	CH ₂
1745 y 1724				C=O
1720		C=O	C=O	
1477				CO-O
1473		CO-O	CO-O	
1037				P-O-C
1033		P-O-C	P-O-C	
1172				P=N poly
1168		P=N poly	P=N poly	
1215	P-N			
748	P-Cl			

El análisis por Resonancia Magnética Nuclear nos permitió comprobar que se había llevado a cabo la incorporación de los sustituyentes sobre el polifosfaceno. Se observa un corrimiento de la banda del fósforo a campos más bajos con respecto al PFC, los valores de las bandas obtenidas para el análisis de ³¹P-NMR se reportan en la Tabla 2. Mediante el análisis de resonancia de hidrogeno se observaron las bandas propias del HEMA (ppm) para el P2, P3 y P4 en: 6.0 (1H), 5.4 (1H), 4.3 (3H), 2.0 (2H), 1.7 (2H). De manera adicional se presentaron otras bandas de ¹H-NMR para cada polímero que se reportan en la Tabla 2. Es importante mencionar que la banda en 2.2 para el P1 indica la incorporación de

un hidrógeno en el grupo fósforo proveniente del mismo medio de reacción que se correlaciona con el pico en -4.3.

Tabla 2. Datos de caracterización por Resonancia Magnética Nuclear.

Copolímero	¹ H-NMR (δ – ppm)	³¹ P-NMR (δ – ppm)
P1	2.2 (1H)	-4.3, -13.4, -16.1
P2	1.35 (3H)	1.5, 21.8
P3	3.0 (4H) 11.5 (1H)	1.5
P4	1.3 (3H) 3.5 (1H) 12 (1H)	1.5, 06

Los valores obtenidos mediante el análisis térmico concuerdan con los análisis de NMR. El P1 presenta cuatro pérdidas de peso, la primera corresponde al disolvente, la segunda y tercera a la pérdida de los cloros y la última el acomodo de la cadena inorgánica; se observa estabilidad térmica por encima de los 600°C (Tabla 3). Una vez que se incorporan los sustituyentes, las temperaturas de descomposición disminuyen a valores de 225°C en promedio. Cabe resaltar que en el P2, donde no se encuentran totalmente eliminados los grupos cloros, se observan las pérdidas del P1. Más aun, el 72% del polifosfaceno se encuentra modificado.

Al incrementar la relación de HEMA solo se tiene un pérdida del 96.3% lo cual indica una mayor sustitución, que se ve reflejada el valor de Tg de 32.7°C. Por ultimo en el P3 se observan dos pérdidas, que demuestran que existe una mayor facilidad de incorporación con el HEMA que con el PLA, debido a que existe una relación 5:1 entre ellos. Esto implica obtener un valor de Tg intermedia entre P2 y P3.

Tabla 3. Valores obtenidos del análisis térmico.

Copolímero	Transición (°C)			Pérdidas de Peso.
			Tg (°C)	
P1				62°C – 7.2%, 212.6°C – 7.3%, 314.7°C – 10%, 432°C – 17.5% Residuo: 56% a 600°C
P2	-61.6	-56	-59.5	104.4°C – 11.34%, 152°C – 8.5%, 220°C – 71.7%, 308°C – 0.8%, 452.5°C – 5.9% Residuo: 2.3% a 600°C
P3	13.1	25.1	32.7	225.5°C – 96.3% Residuo: 3.8% a 600°C
P4	-16.6	-8.7	-10.4	108.9°C – 13.6%, 232°C – 83.1% Residuo: 1.3% a 600°C

Conclusiones

Es posible realizar la copolimerización por injerto del HEMA y el PLA en el polifosfaceno mediante polimerización por apertura de anillo a 250°C y posteriormente la sustitución de los grupos cloro a temperatura ambiente, utilizando Et₃N y THF como disolvente, obteniendo una conversión del 51%. Se confirmó la presencia en el copolímero de los principales grupos funcionales y comprobó con su comportamiento térmico de pasar de un polímero inorgánico a un compuesto híbrido. Asimismo, estos copolímeros mostraron T_g similares a los ya reportados para estos materiales, siendo el que tiene una mayor relación de HEMA, el valor más alto como se esperaba al incorporar un compuesto saturado y que posee una T_g de alrededor de 70°C.

Agradecimientos

Se agradece el análisis de materiales a Esteban Fragoso (TGA-DSC), Enrique Viguera (FTIR) y Gerardo Cedillo (RMN). Se agradece el financiamiento otorgado por DGAPA-UNAM, proyecto PAPIIT IN116809/21, y al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal, GOB-DF. Así como al Posgrado en Ciencia de Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de México.

Referencias

1. C.J.F. Rijcken; T.F.J. Veldhuis; A. Ramzi; J.D. Meeldijk., C.F. van Nostrum; W.E. Hennink *Biomacromolecules*. 2005, 6, 2343.
2. D. Puppi; F. Chiellini; A.M. Piras; E. Chiellini *Prog. Polym. Sci.* 2010, 35, 403.
3. M.L. García; C.A. Gayosso; F.B. Santana; R.V. Graziano *Dent. Mater.* 2006, 22, 1063.
4. M. R. Raúl; V. J Amol; E. H Douglas *Prog. Polym. Sci.* 2010, 35, 338.
5. Y Cui; X Zhao; X Tang; Y. Luo *Biomaterials*. 2004, 25, 451.

"264" PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN BIOQUÍMICA DE UNA LIPASA INMOVILIZADA EN HIDROGELES DE POLI(ACRILAMIDA-co-ISOPROPIL ACRILAMIDA)-POLIALCOHOL VINÍLICO.

Ma. Elena Calixto Olalde, olalme_maria@hotmail.com, Instituto Tecnológico Superior de Irapuato, Mexico; Fabiola López Rodríguez, Instituto Tecnológico Superior de Irapuato; Claudio Villanueva Gonzales, Instituto Tecnológico Superior de Irapuato.

La inmovilización de enzimas o células por atrapamiento o absorción en hidrogeles, es una técnica ampliamente utilizada en biotecnología a nivel laboratorio y a escala industrial. Sin embargo, Para un método de inmovilización dado, las limitaciones de transferencia de masa se definen por la actividad específica máxima que se puede obtener. Para evitar los problemas de difusión se proponen dos alternativas: reducción en la carga de la enzima y el tamaño de partícula. Los problemas difusionales regirán la eficiencia del proceso biocatalítico, por lo cual se consideró que la red polimérica interpenetrada de poli(acrilamida-co-isopropilacrilamida) con polialcohol vinílico cumple con estos requerimientos y resulta ser un soporte adecuado para la inmovilización de una lipasa de *Yarrowia lipolytica*. Con la inmovilización en este soporte se esperan un incremento y estabilidad de su actividad enzimática. Por otro lado, es importante conocer el efecto de diversos parámetros tales como: pH, temperatura y fuerza iónica sobre la actividad enzimática para determinar una aplicación específica.

"266" ESTUDIO DE LA ESPECIFICIDAD DE LA LIPASA INMOVILIZADA EN HIDROGELES DE REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS DE POLIACRILMIDA-POLIALCOHOL VINÍLICO.

Ma. Elena Calixto Olalde, olalme_maria@hotmail.com, Instituto Tecnológico Superior de Irapuato, Mexico; Diego Hansel Grana Zamora, Instituto Tecnológico Superior de Irapuato; Sergio Alejandro Ramirez Moreno, Instituto Tecnológico Superior de Irapuato.

Las enzimas han demostrado ser eficientes biocatalizadores, sin embargo, el uso industrial de estos no ha alcanzado aún un nivel significativo debido a los altos costos de las enzimas, la imposibilidad de su separación y el reciclaje. Las lipasas han sido estudiadas debido a sus aplicaciones potenciales en la industria oleoquímica y la industria de energía renovable. En general, las lipasas han demostrado catalizar la hidrólisis, transesterificación de los triglicéridos. Sin embargo, las propiedades catalíticas (especificidad) de un sistema inmovilizado estarán regidas por el origen de la lipasa inmovilizada y el tipo de soporte utilizado así como el tipo de interacción entre la enzima y el soporte. Por lo cual se propone en este trabajo utilizar diferente tipos de sistemas que permitan determinar la especificidad de este sistema en particular.

ELECTROSÍNTESIS DE CARBOSILANOS EN CELDAS DIVIDIDAS

Itzel Guadalupe Gómez López, Andrea F. Urquijo Ángel, Rosa María Félix Navarro, Ángel Licea Claveríe, y Arturo Zizumbo López.

Centro de Graduados e Investigación en Química, Instituto Tecnológico de Tijuana, itzelita.nano@gmail.com, sindel92@hotmail.com, rmfelix2003@yahoo.com.mx, aliceac@tectijuana.mx, azizumbo@tectijuana.mx, Blvd Industrial S/N. Tijuana, B. C. 22500, México.

Resumen-Los policarbosilanos tienen un especial interés debido a sus excelentes propiedades físicas y electrónicas, ya que pueden usarse como dendrímeros, cristales líquidos, materiales de óptica no lineal y materiales para la obtención directa de carburo de silicio. Como alternativa a la síntesis química tradicional, el enlace Si-C puede también obtenerse usando potenciales de reducción catódicos por medios electroquímicos. Sin embargo, este enlace puede presentar rompimiento por potenciales de oxidación anódica. Con el propósito de evitar los rompimientos de cadena e incrementar los pesos moleculares, se propone utilizar celdas electroquímicas divididas con membranas poliméricas para la obtención de policarbosilanos. Las reacciones de electroreducción se efectuaron en una celda electroquímica de flujo continuo dividida con una membrana neutra de polisulfona. Se usaron cátodos de acero inoxidable y ánodos de grafito resistentes a oxidación anódica. El producto obtenido en el cátodo fue un sólido blanco purificado por precipitación en alcohol etílico, el cual pudo confirmarse por GPC, FT-IR y TGA que corresponde a un copolímero de silicio al azar con grupos de Si-C en la cadena principal y grupos sustituyentes de carbono en los átomos de silicio. El uso de membranas favoreció el incremento de pesos moleculares en la electrosíntesis de los policarbosilanos.

Introducción

Hoy en día existe un gran desarrollo por la obtención de cadenas de alto peso molecular que contengan el enlace Si-C. Debido a sus excelentes propiedades físicas y electrónicas, pueden aplicarse potencialmente como materiales precursores directos de carburo de silicio, como cristales líquidos, dendrímeros y materiales con propiedades de óptica no lineal.

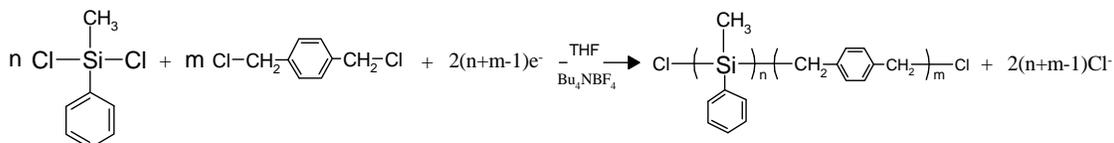
La obtención de carbosilanos por el método electroquímico presenta grandes ventajas con respecto a la síntesis tradicional, ya que ofrece la posibilidad de estereocontrol y tolerancia de grupos funcionales. La electrosíntesis de carbosilanos de alto peso molecular se lleva a cabo a temperatura ambiente en celdas simples y divididas en procesos más limpios, disminuyendo la posibilidad de contaminación al medio ambiente.

La síntesis electroquímica del enlace Si-C inició con la sililación de compuestos clorados, la cual fue desarrollada para la reducción catódica del trimetilclorosilano en presencia de sustratos halogenados en una celda simple para obtener alilsilanos, bencilsilanos[1]. Posteriormente se usaron otros agentes de sililación como clorodimetilsilano, clorofenildimetilsilano para la obtención de aril-,vinil- y alil-silanos [2]. También se logró obtener la sililación de compuestos de metanos policlorados como son el tetracloruro de carbono, cloroformo y diclorometano [3]. En otros intentos por incrementar la cadena se logró obtener carbosilanos con más de una unidad de repetición a partir de la electroreducción de clorometildimetilclorosilano[4].

Buscando arquitecturas con mayores longitudes de las cadenas, se logró sintetizar poli(disilanileno)etilenos a partir de Bis(clorosilil)etanos[5], así como policarbosilanos a partir de la electroreducción de diclorocarbosilanos [6]. Sin embargo solo se han obtenido pesos moleculares moderados (10,000 a 25,000 gr-mol) y con grandes índices de polidispersidad.

Debido a que las cadenas pueden presentar rompimiento de enlaces por potenciales de oxidación anódica, la electrosíntesis en celdas electroquímicas simples ha limitado su desarrollo. Para evitar los rompimientos de cadenas por medio del método electroquímico, se ha propuesto usar membranas poliméricas como separadores en celdas divididas con el propósito de obtener cadenas de mayor peso molecular.

En este trabajo se presenta los resultados obtenidos en la electroreducción de organodiclorosilanos con sustratos orgánicos biclorados en celdas divididas por membranas, obteniéndose carbosilanos de alto peso molecular, con estructura y composición controlada, los cuales no han sido obtenidos anteriormente por esta vía. La membrana permite separar el proceso de reducción y el de oxidación, incrementando la posibilidad de formar por reducción solamente enlaces de silicio-carbono en la cadena principal y evitando reacciones secundarias.



Sección Experimental

Las reacciones de electroreducción se efectuaron en una celda electroquímica de platos paralelos de flujo continuo, dividida con una membrana neutra de polisulfona. Se usaron cátodos de acero inoxidable y ánodos de grafito resistentes a oxidación anódica. Se aplicó un potencial constante (18-20 V) a una mezcla de un diclorosilano (0.5 M) y un compuesto orgánico biclorado (0.5 M) disueltos en THF/HMPA con Bu_4NBF_4 (0.1 M) como electrolito soporte.

Las condiciones experimentales para la obtención de poli(p-xilileno-co-metilfenilsilano) de alto peso molecular se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones experimentales para la electrosíntesis de policarbosilanos. $[\text{R}_2\text{SiCl}_2]=1\text{M}$, $[\text{ClRCl}]=1\text{M}$, $[\text{Bu}_4\text{BF}_4]=0.2\text{ M}$, Membrana: Polisulfona neutra.

Corrida	Anodo	Solvente	Voltaje	Corriente	tiempo	Mn	Ip	Tg	Tm
			V	mA	Hr	gr/mol		°C	°C
1	grafito	THF	19.49	85	2	----		----	
2	grafito	THF+HMPA	18.00	111	22	18330	1.43	43.3	165/195
3	Silicio	THF+HMPA	21.20	107	49	4500	1.72	30.1	145/160
4	Silicio	Acetonitrilo	8.97	205	4	----		----	----
5	Silicio	Acetonitrilo	8.42	286	15	Trazas		----	----
6	Silicio	Acetonitrilo	37.66	77	4	Trazas		----	----

Resultados y Discusión

El producto obtenido en el catolito fue un sólido blanco purificado por precipitación en alcohol etílico, el cual pudo confirmarse por técnicas espectroscópicas que corresponde a un polímero de Si-C al azar en la cadena principal con grupos sustituyentes de carbono en los átomos de silicio.

Los análisis de cromatografía para la determinación de peso molecular, confirman la obtención de compuestos de alto peso molecular de carburo de silicio. La Figura 1, muestra, los pesos moleculares de los polímeros obtenidos. En esta figura se puede observar que el polímero obtenido usando el ánodo resistente a oxidación anódica como el grafito es de mayor peso molecular promedio en número 18,330 gr/mol con un índice de polidispersidad de 1.43. El uso de silicio como ánodo de sacrificio también se obtiene un polímero, pero el peso molecular promedio en número es menor, 4500 gr/mol con un índice de polidispersidad mayor 1.72. Esta diferencia se debe principalmente a que el electrodo de silicio es un material semiconductor que necesita de un mayor potencial para iniciar la conducción de electrones, mientras que el electrodo de grafito es un material conductor.

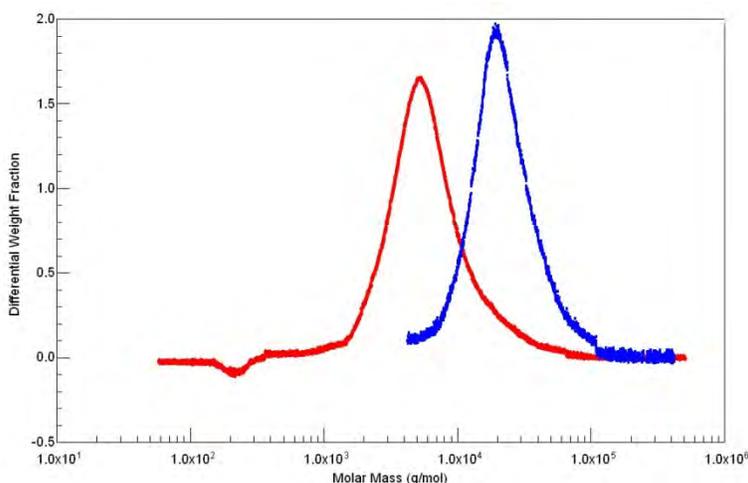


Figura 1. GPC de policarbosilanos obtenidos en la electrosíntesis.

El análisis de DSC de la Figura 2, muestra que el polímero obtenido es un material semicristalino, ya que presenta una temperatura de transición vítrea debido a la fase amorfa y dos temperaturas de fusión correspondiente dos fases cristalinas, asociadas a la parte orgánica y a la parte inorgánica del silicio. La presencia de estas dos fases cristalinas, sugiere la formación de un cristal con comportamiento de cristal líquido, ya que, el uso de estructuras rígidas como los grupos fenilo en la cadena principal y de estructuras flexibles como el silicio, favorecen este tipo de comportamientos. También se puede observar que las temperaturas de transición vítrea y las temperaturas de fusión se desplazan hacia temperaturas mayores debido al incremento de peso molecular. Así para el peso molecular de 18330 gr/mol la T_g , T_{m1} y T_{m2} es de 43 °C, 165 °C y 195 °C, mientras que para el polímero de 4500 gr/mol, la T_g , T_{m1} y T_{m2} es de 30 °C, 145 °C y 160 °C.

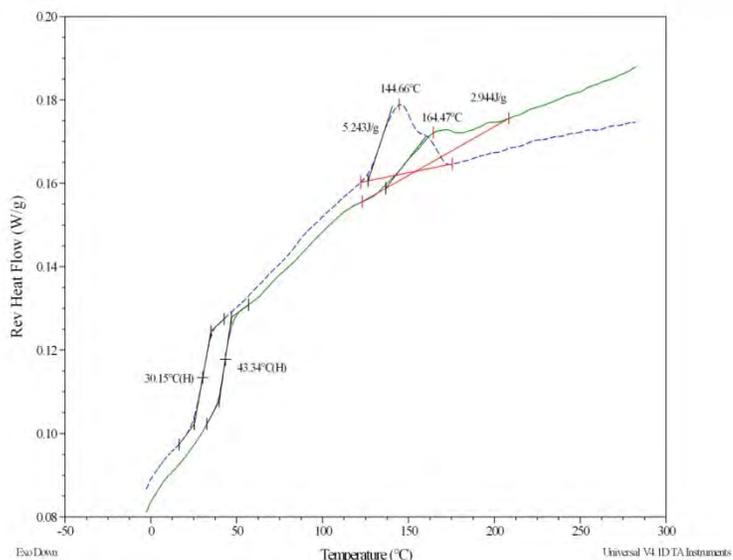


Figura 2. Termogramas de DSC para los policarbosilanos obtenidos en la electrosíntesis.

El análisis de TGA que se muestra en la Figura 3, muestra la estabilidad térmica de los policarbosilanos obtenidos. Se puede observar que tiene dos etapas de descomposición, Una correspondiente al bloque orgánico del xilileno y otra correspondiente al bloque inorgánico de Si. También se puede observar un ligero desplazamiento desde 513 °C hacia temperaturas mayores de descomposición a 520 °C por efecto del incremento de peso molecular. El residuo que se obtiene a temperaturas mayores a las 530 °C corresponde a la formación de carburo de silicio, debido a la restructuración del policarbosilano. En este residuo se puede observar que el polímero que presenta un mayor peso molecular (18330 gr/mol), el residuo obtenido es de 27.5%, que es superior que el obtenido para el polímero de menor peso molecular (4500 gr/mol) que fue de 20%.

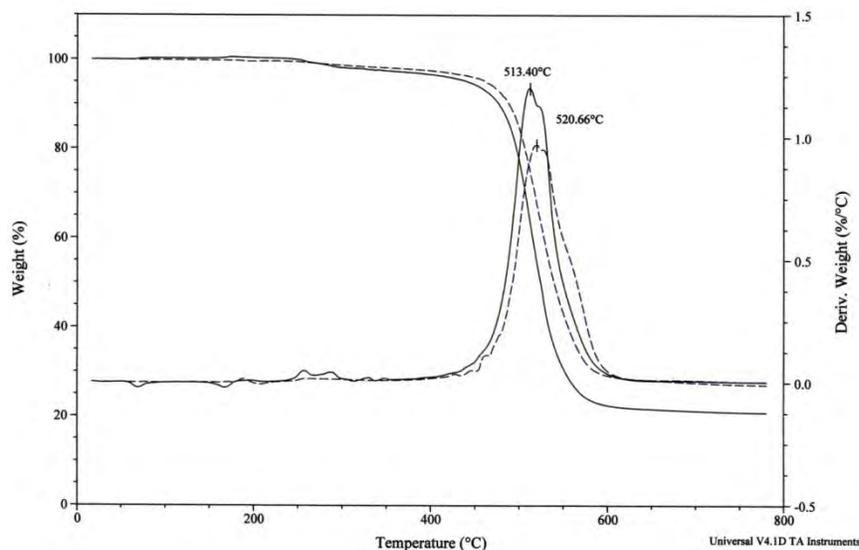


Figura 3. Termogramas de TGA para los policarbosilanos obtenidos en la electrosíntesis

Conclusiones

La caracterización de los productos obtenidos por precipitación en etanol confirmó la presencia del enlace C-Si en la cadena principal. Los ánodos resistentes como el grafito y los ánodos de sacrificio como el silicio pueden usarse para la electroreducción de diclorosilanos con sustratos biclorados de carbono en celdas divididas con una membrana de polisulfona neutra. Se obtuvieron poli(p-xililen-co-metilfenilsilano) con pesos moleculares de 4500 a 18300 gr/mol. El uso de membranas permitió un proceso de purificación más simple, limpia y separó eficientemente los procesos de oxidación y reducción en la celda.

Agradecimientos

A la DGEST por el apoyo al proyecto 945.08-P.

Referencias

1. Tatsuya Shono, Yoshihiro Matsumura, Susumu Katoh, Naoki Kise, An Electroreductive synthesis of allylsilanes and Benzylsilanes. *Chemistry Letters*, 1985, 463-466.
2. Jun-Ichi Yoshida, Katsuhiko Muraki, Hirokatsu Funahashi and Nariyoshi Kawabata. Electrochemical synthesis of organosilicon compounds, *J. of Organomet. Chem.*, 284, 1985, C33-C35.
3. P. Pons, C. Biran, M. Bordeau, J. Dunogues. Electrosynthese en chimie organosilicique: Silylation selective de polychlorometanes, *J. of Organomet. Chem.*, 358, 1988, 31-37.
4. M. Bordeau, C. Biran, P. Pons, M P. Leger et J. Dunogues. L'electrosynthese, une alternative pour la synthese de polycarbosilanes. *J. of Organomet. Chem.*, 382, 1990, C21-C24.
5. Atsutaka Kunai, Eiji Toyoda, Toshihiro Kawakami, and Mitsuo Ishikawa. Electrochemistry of organosilicon Compounds. 3. Synthesis of Poly(disilanylene)ethylenes by Electrolisis of Bis(chlorosilyl)ethanes. *Organometallics*, 11, 8, 1992.
6. Masanobu Umezawa, Mitsuhiko Kojima, Hiroshi Ichikawa, Toshikatsu Ishikawa and Tsutomu Nonaka. Electroreductive polymerization of dichorocarbosilanes. *Electrochimica Acta*, 38, 4, 1993, 529-533.

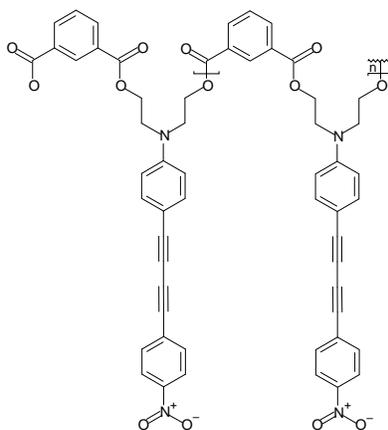
SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDAD ÓPTICA NO LINEAL DE TERCER ORDEN DE UN POLIÉSTER AROMÁTICO QUE CONTIENE AL CROMÓFORO *p*-(*N*-DIETANOLAMINO)-*p*'-NITRODIFENILBUTADIINO.

A.Ortega^{1*}, M.F. Beristain¹, T.Ogawa¹, M.F.Halim², R.Dorsinville²

¹Instituto de Investigación en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, Ciudad Universitaria, México D.F. 04510, México-ogawa@servidor.unam.mx; ²Electrical Engineering Department, Groove School of Engineering at the City Collage, 140th St. & Convent Avenue New York, NY 10031, USA.

Resumen

Este trabajo describe la síntesis, caracterización y susceptibilidad de tercer orden de un poliéster que contiene 65.5 % (w/w) de cromóforo diacetilénico polar. El polímero se obtuvo por policondensación del cloruro de isoftaloilo y *p*-(*N,N*-dietanolamino)-*p*'-nitrodifenilbutadiino en 1-metil-2-pirrolidinona (NMP) anhidra. Se caracterizó por H-RMN, IR, DSC, Difracción de Rayos X, etc. El polímero fue soluble en disolventes orgánicos comunes, y a pesar de su carácter semicristalino (87% amorfo, 13% cristalino) se prepararon películas de alta calidad óptica por *spin-coating*. La susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden ($\chi^{(3)}$) de las películas del poliéster a diferentes condiciones se determinó a 1064 nm por la técnica de Z-scan, presentando un orden de magnitud de 10^{-10} esu. La Tg del polímero es 78°C y presenta una absorción máxima de 423 nm. Anteriormente se publicó la $\chi^{(3)}$ de un poliéster similar con cadenas alifáticas diacetilénicas en la cadena principal [1] mostrando un valor de $\chi^{(3)}$ cercano al obtenido, detalles del efecto de la cadena principal en el valor de $\chi^{(3)}$ se presentaran en el trabajo.



Estructura del poliéster aromático obtenido

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por el proyecto de DGAPA-UNAM (IN114810).

Referencias

1. S.L. Castañón; M.F. Beristain; A. Ortega; G. Gómez-Sosa; E. Muñoz; A.L. Perez-Martínez; T. Ogawa; M.F. Halim; F. Smith; A. Walser; R. Dorsinville. *Dyes and Pigments*, 2010, 88, 129.

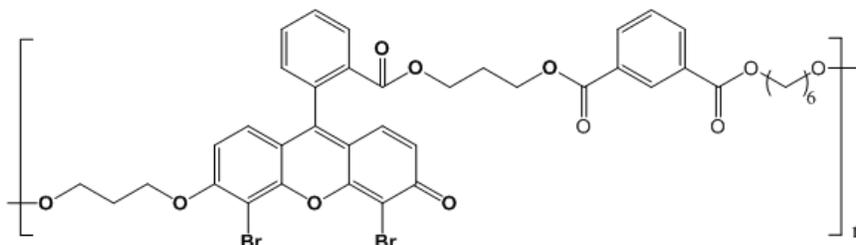
SUSCEPTIBILIDAD ÓPTICA NO LINEAL DE TERCER ORDEN DE UN POLIETERÉSTER CON ALTA CONCENTRACIÓN DE GRUPOS FLUORESCÉINA.

M.F. Beristain^{1*}, J.Martínez-Viramontes¹, J.A.Reyes², T.Isoshima³, T.Ogawa¹

¹Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, Ciudad Universitaria, México DF 04510, México – ogawa@servidor.unam.mx; ²Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 20-364, Ciudad Universitaria, México DF 01000, México; ³Flucto-Order Functions Research Team, RIKEN-HYU Collaboration Research Center, RIKEN Advanced Science Institute, Wako, Saitama, 351-0198, Japan

Resumen

Los colorantes xantenos son materiales conjugados y fuertemente luminescentes, y tienen varias aplicaciones en óptica, optoelectrónica, biotecnología, y energía (celdas fotovoltaicas y celdas de combustible). Para su aplicación es deseable que el colorante se encuentre en forma de película delgada o en fibra, es por eso que en investigaciones anteriores se estudiaron las propiedades ópticas no lineales (ONL) de mezclas de fluoresceínas en polímeros amorfos, sin embargo, la concentración de colorante en la matriz polimérica no pudo ser mayor al 10 %w/w debido a la separación de fases, por lo que en este trabajo, se sintetizó y caracterizó un polímero amorfo (poliéterester) con alta concentración de grupos fluoresceína, 70 % (w/w), y se determinó la susceptibilidad ONL de tercer orden ($\chi^{(3)}$) por espectroscopia de electro-absorción y la técnica de Z-scan. También se estudió el efecto del nitrato de europio en sus propiedades ópticas lineales y no lineales y los detalles de estos estudios se presentarán en el trabajo



Estructura del poliéterester que contiene fluoresceína en la cadena principal.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por el proyecto de DGAPA-UNAM (IN114810).

POLÍMEROS PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS Y BIOMATERIALES

Polimerización RAFT de hidrogeles de metacrilato de 2-hidroxietilo en medios convencionales y en dióxido de carbono supercrítico.

García Morán, Pedro R.¹; Licea-Claveríe, Ángel¹; Jaramillo-Soto, Gabriel²; Vivaldo-Lima, Eduardo²

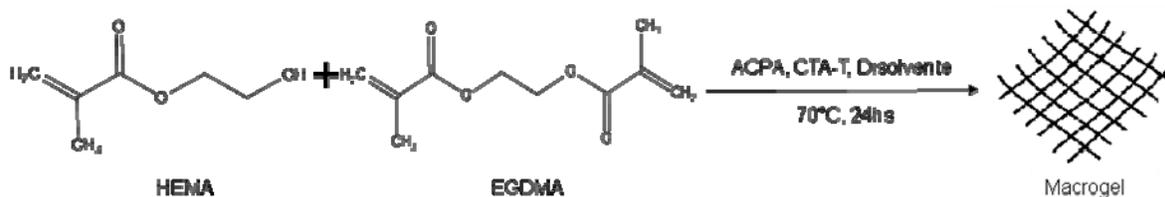
1.-Instituto Tecnológico de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación, A.P. 1166, 22000 Tijuana, B.C; aliceac@tectijuana.mx. 2.-Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Depto. de Ingeniería Química Conjunto E, Ciudad Universitaria, CP 04510, México D.F., México. jaramillo2000@hotmail.com, pedrogarciamoran@yahoo.com.mx, vivaldo@servidor.unam.mx

Resumen

Los biopolímeros son materiales que presentan compatibilidad con el tejido humano, ello ha permitido usarlos en estudios de cultivo de células óseas, inmovilización de proteínas, prótesis, liberación controlada de fármacos y lentes de contacto; entre otras aplicaciones. En el presente trabajo se estudió la preparación de geles a partir de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y un monómero entrecruzante como el dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA) en un disolvente convencional como la N,N-dimetilformamida (DMF); pero también se hicieron pruebas preliminares en un medio novedoso como el CO₂ en condiciones supercríticas. En tal medio es posible preparar polímeros que queden libres de disolventes orgánicos, lo cual es deseable en aplicaciones farmacológicas. Para la preparación de los geles se siguió la técnica de la polimerización por transferencia de cadena reversible de adición-fragmentación (RAFT), con el objetivo de mejorar la homogeneidad de la red polimérica a través del control del crecimiento de las cadenas. Los resultados muestran que fue necesario incrementar la proporción de entrecruzante para lograr obtener una red mecánicamente estable, pero esto provocó que fuera frágil. En medio de CO₂ supercrítico fue factible formar microgeles de HEMA con morfología esférica con adición de un tensoactivo.

Introducción

Los polímeros preparados a partir del monómero metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), son materiales a los que se les atribuyen propiedades de biomaterial, debido a su compatibilidad con el tejido humano. Se han usado en estudios de cultivo de células óseas, inmovilización de proteínas, prótesis, liberación controlada de fármacos y lentes de contacto [1]; entre otras aplicaciones. En el presente trabajo se estudió la preparación de geles de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y un monómero entrecruzante como el dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA) en disolventes convencionales como la N,N-dimetilformamida (DMF). También resulta relevante preparar geles en un medio novedoso como el CO₂ en estado supercrítico, en este medio es posible preparar polímeros libres de residuos de disolventes orgánicos, lo cual es atractivo en aplicaciones farmacológicas. Los geles pueden ser preparados en distintas geometrías. En este trabajo fueron preparados en forma de película de un milímetro de espesor, de las cuales se tomaron muestras para determinar los parámetros como índice de hinchamiento, módulo de corte, y con ello el peso molecular de entrecruzamiento. Con estos parámetros se espera poder inferir sobre la tendencia en la regularidad de la red polimérica y poder comprender mejor la relación estructura propiedad, con este conocimiento se podrá optimizar su aplicación.



La reacción de síntesis esta descrita en el esquema anterior, donde ACPA es el iniciador térmico ácido 4,4'-azobis(4-ciano pentanoico), y el CTA-T es el dodeciltiol-ditiocarbonato del ácido 4-ciano valérico. Por otro lado el índice de hinchamiento fue determinado con la ecuación 1 [2].

$$\text{índice de hinchamiento} = \frac{\text{peso del gel húmedo}}{\text{peso del gel seco}} \quad (1)$$

Sección Experimental

El iniciador ACPA (sigma Aldrich), fue usado como se recibió, el agente de transferencia de cadena CTA-T fue sintetizado en el laboratorio siguiendo la referencia [3], el inhibidor de autopolimerización fue removido pasando los monómeros HEMA y EGDMA por una columna de malla molecular (inhibitor remover 306312 de Sigma-Aldrich). La mezcla de reacción fue preparada en una ampollita de 20mL, haciendo una solución de los monómeros, CTA-T y ACPA en DMF. Posteriormente la solución fue sometida a ciclos de congelamiento- desgasificación-descongelamiento para retirar el oxígeno. Con una jeringa se tomaron alícuotas de 3.5 mL y se colocaron en un dispositivo como el mostrado en la Figura 1, constituido por dos placas de vidrio, sujetadas con pinzas y separadas por una cordón de polidimetilsiloxano de un milímetro de espesor. Este dispositivo fue introducido en un horno a 70°C por 24 horas. Al término de este lapso se recuperó la muestra, se puso en un exceso de agua cambiándola cada 4 horas para retirar los residuos de reactivos sin reaccionar.

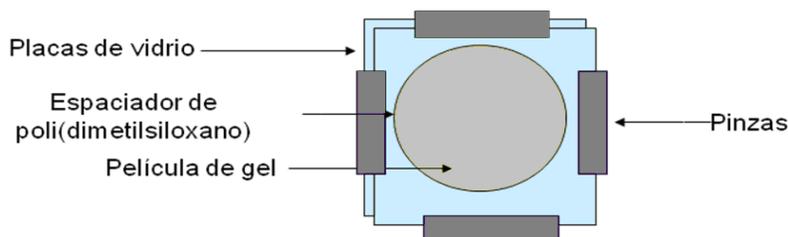


Figura 1. Dispositivo para preparar películas de HEMA-EGDMA.

De las películas obtenidas se tomaron pequeñas muestras para determinar el índice de hinchamiento. Para el caso de las corridas en CO₂ supercrítico el sistema empleado consistió de un tanque de CO₂ al 99.99% de pureza (Praxair), y se usó sin ningún tratamiento posterior. El CO₂ se pasó por una bomba de jeringa Teledyne ISCO dual 260D en donde se comprime a la presión deseada. Sobre la línea se tiene un medidor de presión marca Precisión Digital modelo PD765. La reacción se realizó en una celda de acero inoxidable con capacidad de 38 cm³. Dicha celda fue sumergida en un baño de calentamiento. La temperatura de la celda fue monitoreada a través de un termopar colocado en un termopozo sobre la celda. El baño fue calentado por medio de un serpentín con agua caliente procedente de un recirculador Polyscience. La agitación se realizó con una barra magnética y un plato de agitación.

Las corridas se hicieron a 172.3 bares (2500 Lbf/pg²), 70°C y 16 horas de reacción. Para recuperar la muestra la celda fue enfriada a 7°C, con lo cual la presión descendió a alrededor de 45 bares, entonces se abrió una válvula y se dejó escapar el CO₂ lentamente. Después se recuperó el producto el cual consistió de un material en polvo seco.

Resultados y Discusión

A continuación se presentan resultados parciales correspondientes al avance que lleva del proyecto, las corridas tuvieron la finalidad de explorar las condiciones de reacción así como sus composiciones, con esto se espera elegir el conjunto de condiciones a partir de las cuales se prepare una serie de muestras con las cuales realizar los estudios correspondientes.

Se sintetizaron muestras con la siguiente composición: 5mmol de HEMA, 0.02 mmol de CTA-T, 0.0116 mmol de iniciador ACPA, en 3mL de DMF. En esta serie de corridas se buscó conocer el efecto de la cantidad de EGDMA, por lo que se fue aumentando, la imagen de estas muestras son mostradas en la figura 3.

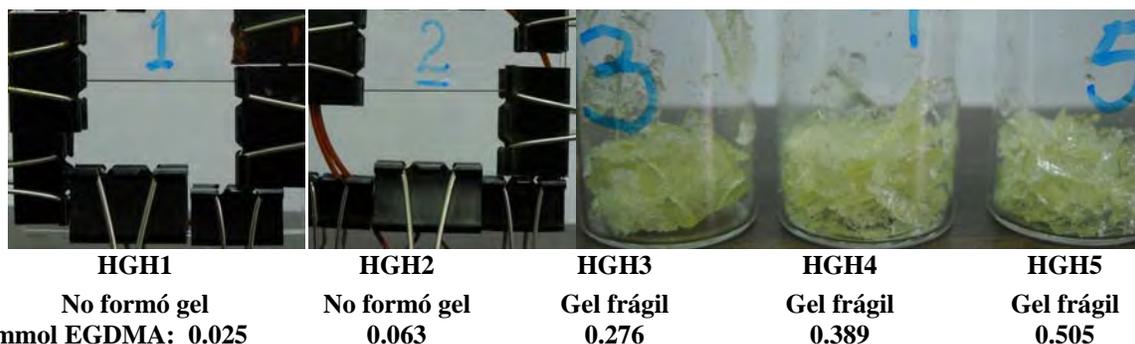


Figura 3. Muestras de gel formado de HEMA y EGDMA, sintetizadas a 70°C, 24 horas de reacción y DMF.

Las muestras HGH1 y HGH2 no formaron gel, en tanto que de las muestras HGH3 a HGH5 se obtuvo un gel muy frágil que se rompió al recuperarlo. Con la finalidad de observar si al aumentar la cantidad de EGDMA se obtenía mejor estabilidad de las películas se hizo otra serie de corridas con este propósito. La figura 4 presenta la imagen de las muestras obtenidas. Se observa que a medida que aumenta el contenido de EGDMA el polímero adquiere un aspecto vítreo, rígido y que se fractura fácilmente. La muestra HGH8 no presentó fractura sin embargo tuvo un aspecto muy rígido.



Figura 4. Muestras de gel formado de HEMA y EGDMA, sintetizadas a 70°C, 24 horas de reacción y DMF.

Para observar el aumento de la rigidez de la red se determinó el índice de hinchamiento para algunas muestras. El índice de hinchamiento fue calculado con la ecuación 1. La figura 5 presenta los resultados del índice de hinchamiento, observarse que conforme aumenta la concentración de EGDMA el índice de hinchamiento disminuye.

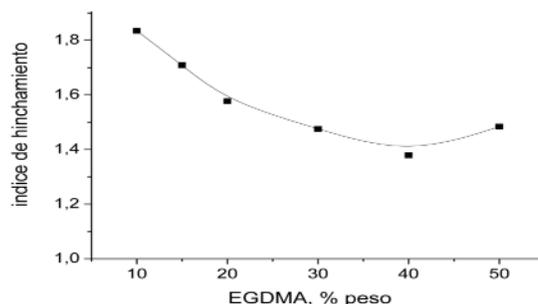


Figura 5. Índice de hinchamiento contra % peso de EGDMA para las muestras antes descritas.

Se sintetizó otra serie de materiales variando la cantidad de agente de transferencia de cadena, CTA-T. La figura 5 presenta las imágenes de estos materiales, se observa que conforme disminuye la concentración del CTA-T el material es menos estable, ya que apenas si se forman algunos fragmentos muy frágiles. La composición de la reacción se eligió similar a la corrida HGH4; la composición de la reacción fue 5mmol de HEMA, 0.375 mmol de EGDMA, 0.1 mmol de iniciador ACPA y 3 mL de DMF.

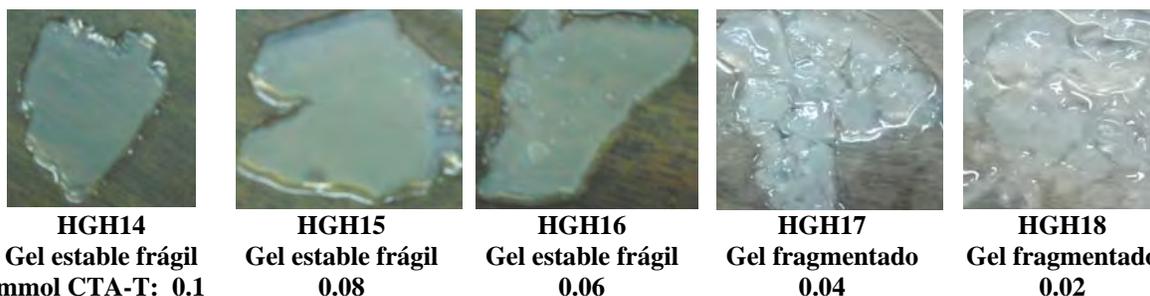


Figura 5. Muestras de gel formado de HEMA y EGDMA, sintetizadas a 70°C, 24 horas de reacción y DMF como disolvente, en las que se fue disminuyendo la cantidad de CTA-T.

Las muestras HGH14 a HGH16 presentaron estabilidad sin embargo aún resultan frágiles al manipularlas y se rompen con facilidad. Se probó otra formulación similar a la anterior en la que se aumentó la concentración de EGDMA de 0.375 a 0.5mmol. Los materiales obtenidos se presentan en la figura 6. Las imágenes muestran un material más estable, ligeramente menos frágil pero con dominios muy visibles.

En las corridas en CO₂ supercrítico se comparó el efecto de un tensoactivo (krytox 157FSL de Dupont), sobre la conversión y la forma de las partículas.

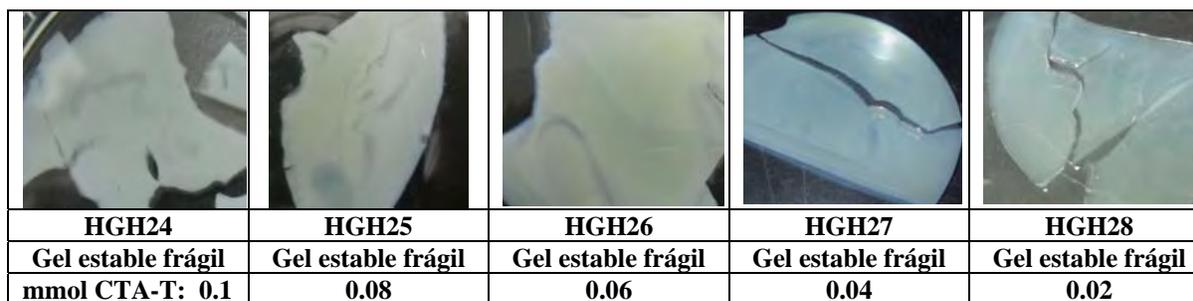


Figura 6. Muestras de gel formado de HEMA y EGDMA, sintetizadas a 70°C, 24 horas de reacción y DMF como disolvente, en las que el entrecruzante se aumentó de 0.375 a 0.5 mmol y la cantidad de CTA-T se fue disminuyendo.

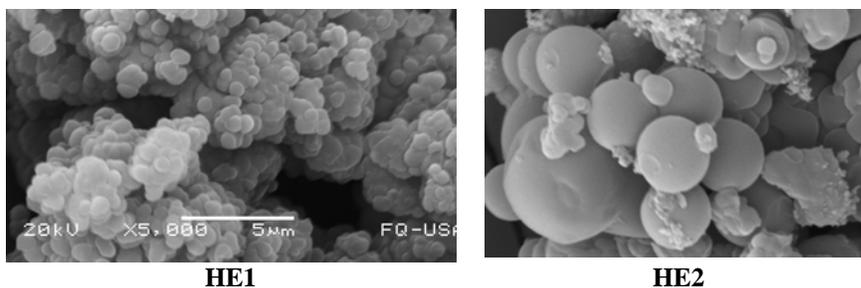


Figura 9. Microscopías electrónicas de barrido, ambas a 5000X, para muestras sintetizadas bajo las mismas condiciones. HE1) sin tensoactivo, HE2) con 5% en peso de tensoactivo krytox 157 FSL respecto al HEMA.

Se hicieron 2 corridas una sin tensoactivo (HE1) y otra con 5% en peso respecto al HEMA de tensoactivo; ambas con la composición de la reacción siguiente: 25mmol de HEMA, 1.25mmol de EGDMA, 0.1mmol de iniciador. En los dos casos se obtuvo un polvo muy fino, que al ser observados por SEM se vio que cuando se usó tensoactivo se obtuvieron partículas esféricas. La figura 7 presenta dichos resultados.

Conclusiones

1. El aumento de la cantidad de EGDMA produjo materiales rígidos, poco flexibles con fracturas excepto cuando se agregaron 1.655 mmol dio un material vítreo y muy estable.
2. El índice de hinchamiento disminuye a medida que aumenta la cantidad de EGDMA, lo cual indica mayor rigidez de la red polimérica debido a un mayor entrecruzamiento.
3. Debido a que la mayoría de las muestras presentó fracturas no fue posible someterlas a pruebas de análisis mecánico dinámico (DMA) para determinar el módulo de corte.
4. Se espera seguir probando otras composiciones de reacción hasta encontrar una que presente estabilidad y resistencia mecánica que soporten las pruebas de DMA.
5. Las muestras sintetizadas en CO_2 supercrítico mostraron que el efecto del tensoactivo sobre el tamaño y la forma de las partículas es crucial, a las 16 horas de reacción se alcanzó el 100% de conversión en ambas corridas.

Agradecimientos

Agradecemos al CONACYT por la beca de posdoctorado para el Dr. Pedro R. García Morán realizado en el Centro de Graduados e Investigación-ITT; así como al proyecto PAPIIT IN-119510 de Facultad de Química UNAM.

Referencias

1. Shoji et al. US Patent 5 905 124
2. ASTM Test Standards D 3616 – 95. Standard Test Method for Rubber, Raw—Determination of Gel, Swelling Index, and Dilute Solution Viscosity.
3. Moad, G. Polymer, 2055, 46, 8458.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL HIDROGEL QUITOSANO-ETILENGLICOL DIGLICIDIL ÉTER-POLIVINIL ALCOHOL

I. I. Dadó-Lujano¹, V. Díaz-Blancas¹, B. García-Gaitán¹, R. E. Zavala-Arce¹, G. Luna-Bárceñas², J. Reyes-Gómez³ y C. R. Muro-Urista¹

¹ Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Instituto Tecnológico s/n, Ex-Rancho La Virgen Metepec, México, C.P. 52140, México - iris_dl@hotmail.com, vian_versus@hotmail.com, beatrizggmx@yahoo.com, rosyel_depi@yahoo.com.mx, claudiamuro@hotmail.com; ² Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Qro. - gluna@qro.cinvestav.mx; ³ Universidad de Colima - reyesgj@ucol.mx

En este trabajo se presenta la síntesis de esferas de hidrogel a base de quitosano (Q) y polivinil alcohol (PVA) entrecruzado con etilenglicol diglicidil éter (EGDE). La síntesis fue realizada en dos etapas, en la primera se generó el hidrogel físico mediante la mezcla de las soluciones de quitosano en ácido acético 0.4 M y polivinil alcohol en agua desionizada, posteriormente dicha mezcla fue goteada en una solución de hidróxido de sodio, generándose esferas de hidrogel Q-PVA; en la segunda etapa se llevó a cabo la reacción de entrecruzamiento del hidrogel con EGDE. El hidrogel obtenido se caracterizó por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Introducción

Un biomaterial es cualquier sustancia o combinación de sustancias, de origen natural o sintético, diseñadas para actuar con sistemas biológicos. Sus principales aplicaciones son en biomedicina y en biotecnología [1,2,3]. A últimas fechas unos de los biomateriales más estudiados son los hidrogeles que se definen como materiales poliméricos entrecruzados de cadenas flexibles en forma de red tridimensional que se hinchan en contacto con el agua formando materiales blandos y elásticos que retienen una fracción significativa de la misma en su interior sin disolverse [4].

El quitosano es un polímero natural extraído de los caparazones de crustáceos, es biodegradable, biocompatible, no tóxico, buen adsorbente y excelente formador de películas por lo que ha sido ampliamente estudiado como posible sustituyente de polímeros sintéticos, así como en la elaboración de hidrogeles en combinación con el alcohol polivinílico, que es un polímero sintético bioerosionable y biocompatible comúnmente utilizado en medicina para la elaboración de biomateriales como sustitutos de conductos y en cirugía cardiovascular, plástica y reconstructiva; juntos dan lugar a un biomaterial con buenas propiedades mecánicas que puede ser utilizado para la eliminación de iones metálicos de aguas residuales [3,4,5].

En el presente trabajo se presenta la síntesis y caracterización por medio de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y microscopía electrónica de barrido (SEM) de un material a base de quitosano y polivinil alcohol entrecruzado con etilenglicol diglicidil éter.

Sección Experimental

El quitosano (Q) peso molecular medio, el polivinil alcohol (PVA) 99% hidrolizado y el etilenglicol diglicidil éter fueron adquiridos de Sigma-Aldrich, se empleó agua desionizada (DI) en toda la experimentación. También se emplearon NaOH en perlas (J. Baker) y ácido acético glacial 99% pureza (Merck).

Para la síntesis del hidrogel quitosano-polivinil alcohol (Q-PVA) se prepararon 10 g de una solución de Q al 2.5% p/p en ácido acético 0.4 M y 7.5 g de una solución de PVA con agua DI al 7.8% p/p. El Q se disolvió por 20 h a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) y 180 rpm, por otra parte el PVA se disolvió por 1 h a 70°C \pm 1°C y 350 rpm. Una vez listas las soluciones de Q y PVA se mezclaron, y se mantuvieron en agitación por 1 h a 25°C. Para formar las esferas de hidrogel se goteó la mezcla resultante con jeringas de 3 mL (marca BD plastipak, con aguja de 0.90 mm de diámetro interno y 32 mm de largo) en 125 mL de una solución de NaOH 1 M agitada moderadamente a temperatura ambiente. Una vez concluido el goteo se dejaron las esferas en la solución de NaOH por 2 h con las mismas condiciones de agitación y temperatura, posteriormente se almacenaron en la misma solución en refrigeración.

Para el entrecruzamiento las esferas de Q-PVA se sacaron de la solución básica en la que se encontraban 16 h después de haber sido almacenadas y se lavaron con agua DI hasta alcanzar un pH de 12 posteriormente en un reactor se agregaron 0.1 g de EGDE por cada 7 mL de esferas de Q-PVA y 25 mL de agua DI. La reacción se llevó a cabo en atmósfera inerte (N₂) a 70°C \pm 1°C por 6 h y agitación lenta, al término de la reacción se lavaron las esferas de Q-EGDE-PVA repetidamente con agua desionizada hasta alcanzar el pH del agua DI. Posteriormente se almacenaron con agua DI en un recipiente de polietileno de alta densidad para posterior uso.

Para la caracterización mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se trituraron 5 g de esferas de Q-PVA entrecruzadas con EGDE y sin entrecruzar, las cuales fueron secadas a vacío en un desecador y analizadas en un espectroscopio Spectrum GX marca Perkin Elmer en ATR, tomándose 16 barridos con una resolución de 4 cm⁻¹.

La caracterización morfológica fue realizada en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6390LV, a partir de cada uno de los materiales húmedos.

Resultados y Discusión

Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier de los hidrogeles Q-PVA y Q-EGDE-PVA son mostrados en la figura 1. En el espectro del hidrogel Q-EGDE-PVA se presenta una banda ancha en 3294 cm⁻¹ debida a la vibración de alargamiento O-H con hidrógeno enlazado intermolecular, en 2871 cm⁻¹ aparece una señal con un hombro, la cual es originada por el alargamiento asimétrico y simétrico del enlace C-H, las vibraciones

debidas a la tensión del grupo C=O y flexión del enlace N-H, se observan en 1649 cm^{-1} y 1561 cm^{-1} , respectivamente. También se definen cuatro señales (1420 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} , 1316 cm^{-1} y 1261 cm^{-1}) en el rango de 1200 a 1500 cm^{-1} , las cuales corresponden a la deformación del grupo CH₂-CO del anillo de 6 miembros del quitosano, la torsión del enlace C-H de los grupos metilenos, la flexión del enlace O-H y la banda del grupo amida de las cadenas laterales del quitosano, respectivamente; finalmente se resuelve un doblete en 1054 cm^{-1} y 1025 cm^{-1} debido al alargamiento del enlace C-O. En el espectro del hidrogel Q-PVA se observan en números de onda semejantes, todas las señales presentes para el hidrogel Q-EGDE-PVA, a excepción de la banda del grupo amida, que se observa solamente como un hombro de la señal de flexión del enlace N-H presente en 1578 cm^{-1} .

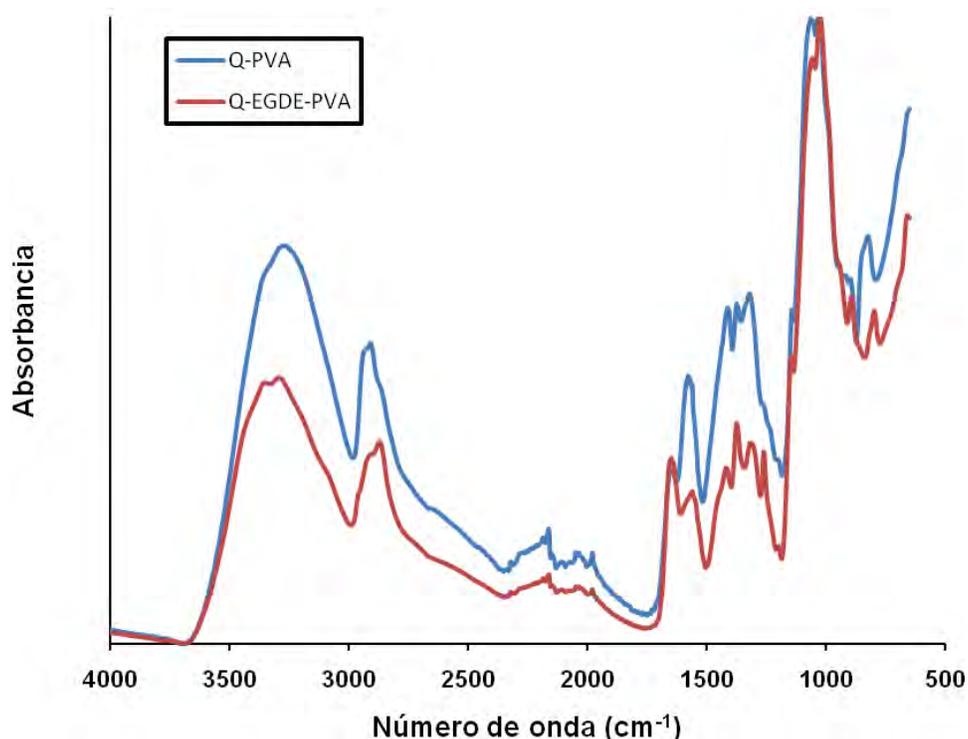


Figura 1. Espectros de infrarrojo de los hidrogeles Q-PVA y Q-EGDE-PVA.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la figura 2 se presentan la micrografías de las esferas de hidrogeles de Q-PVA y Q-EGDE-PVA, en las imágenes puede observarse una diferencia morfológica en la superficie de los materiales, los poros que se aprecian en las esferas de Q-PVA ya no son visibles en las esferas entrecruzadas con EGDE.

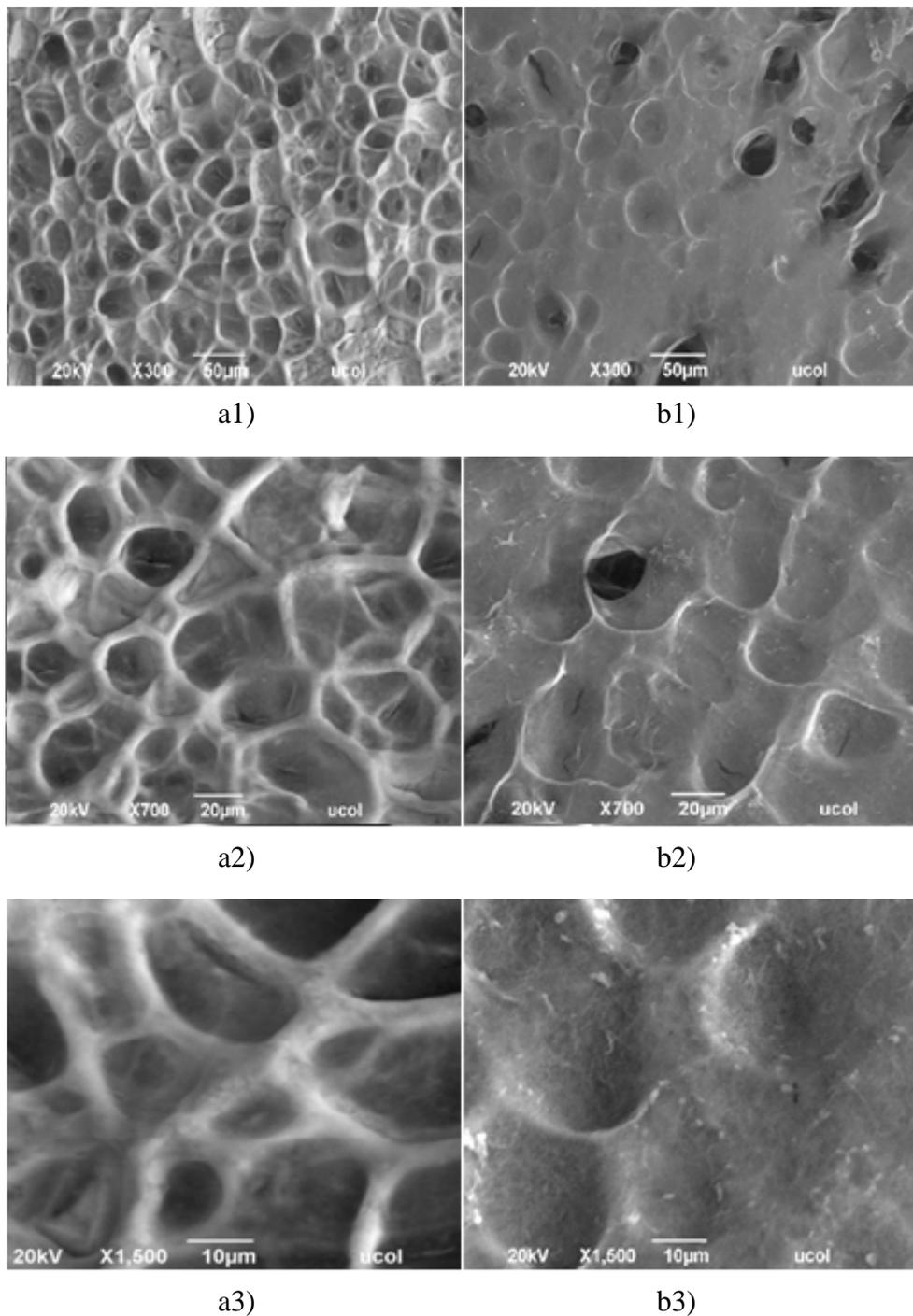


Figura 2. Micrografías obtenidas por SEM de la superficie de los hidrogeles Q-PVA (serie a) y Q-EGDE-PVA (serie b) a tres diferentes aumentos: 300X (serie 1), 700X (serie 2) y 1500X (serie 3).

Conclusiones

Se realizó satisfactoriamente la síntesis y caracterización de un nuevo material a base de quitosano y polivinil alcohol entrecruzados químicamente con etilenglicol diglicigil éter, se observó que la reacción de entrecruzamiento modificó notoriamente la morfología del hidrogel de Q-PVA. Tanto en el hidrogel sin entrecruzar, como en el entrecruzado se comprobó la presencia de los grupos funcionales de los homopolímeros precursores mediante espectroscopia de FTIR.

Agradecimientos

A la Dirección General de Educación Superior Tecnológica (DGEST) por las becas otorgadas a las C. Díaz Blancas y Dadó Lujano.

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 del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV) unidad Querétaro, por los espectros de infrarrojo.

A la Dra. Zaira Y. García y al Dr. Gabriel Luna Bárcenas del centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV) unidad Querétaro, por el tiempo dedicado en el verano de 2009.

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. E. Díaz de Apodaca; M. C. Villarán; F. Río; C. A. Ramírez; L. Lorenzo. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 2007, 8, 20.
2. Z. Y. García, Memoria para optar al grado de doctor en farmacia. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de farmacia, 2008.
3. P. Y. Lara; M. Mena; S. Y. Carranza; M. A. Garza; M. Hinojosa; V. González. *Ingenierías*, 2005, 8, 47.
4. W. Carhuapoma; J. Contreras. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 2005, 6, 333.
5. S. Vílchez, Memoria para optar al grado de doctor. Universidad de Barcelona. Facultad de Química, 2005.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL HIDROGEL QUITOSANO-EPICLORHIDRINA-POLIVINIL ALCOHOL

V. Díaz-Blancas¹, I. I. Dadó-Lujano¹, B. García-Gaitán¹, R. E. Zavala-Arce¹, J. G. Luna-Bárceñas², J. Reyes-Gómez³ y M. C. Díaz-Nava¹

¹ Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Instituto Tecnológico s/n, Ex-Rancho La Virgen Metepec, México, C.P. 52140, México - vian_versus@hotmail.com, iris_dl@hotmail.com, beatrizgmx@yahoo.com, rosyel_depi@yahoo.com.mx, cardinava@yahoo.com; ² Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Qro. - gluna@qro.cinvestav.mx; ³ Universidad de Colima - reyesgj@ucol.mx

Se presenta la síntesis de un hidrogel a base de quitosano-polivinil alcohol (Q-PVA) entrecruzado químicamente con epiclorhidrina (ECH). El hidrogel fue sintetizado en dos etapas, en la primera se realizó la síntesis del hidrogel físico a partir de las soluciones de quitosano 2.5% p/p en ácido acético 0.4M y polivinil alcohol 7.8% p/p en agua desionizada, las soluciones fueron mezcladas y goteadas en NaOH 1M para obtener las esferas de Q-PVA; en la segunda etapa las esferas se entrecruzaron con ECH. El material resultante se caracterizó morfológicamente por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

Introducción

El agua es un recurso de vital importancia para toda forma de vida en el planeta así como para el desarrollo de diferentes actividades antropogénicas. El gran aumento de la población y la industria en las últimas décadas ha propiciado el uso y contaminación desmedidos del agua. El problema de la contaminación de las aguas es, sin duda, uno de los aspectos más preocupantes de la degradación de los medios naturales por parte de la civilización contemporánea, siendo considerado como un problema universal [1].

Los distintos estudios sobre aguas residuales confirman que la contaminación tiene generalmente, un origen químico. Los principales agentes contaminantes son pesticidas, hidrocarburos y metales pesados. Los metales pueden provenir de efluentes urbanos (alimentos, productos farmacéuticos, cosméticos, productos de limpieza, etc.) y de fuentes industriales (industrias papeleras, pinturas y pigmentos, recubrimientos, etc.) [1]. Los iones metálicos disueltos en el agua representan contaminantes peligrosos que pueden bioacumularse y de manera inevitable dañar permanentemente la salud. Su remoción se lleva cabo mediante tratamientos complicados y costosos, que implican en algunos casos la generación de lodos. Por ello se hace necesario buscar nuevos materiales que permitan desarrollar tecnologías alternas para la remoción de estos contaminantes y que generen posibilidades de confinación amigables con el ambiente y de muy bajos requerimientos de espacio.

En años recientes las mezclas de polímeros se han convertido en una materia de interés, debido principalmente a que son una forma versátil de desarrollar nuevos materiales con propiedades diseñadas que no pueden alcanzarse únicamente con un solo polímero y que responden a propósitos específicos, como es el caso de los hidrogeles [2].

Los hidrogeles son polímeros que poseen características particulares. Son hidrófilos, insolubles en agua, blandos, elásticos y en presencia de agua se hinchan aumentando considerablemente su volumen, pero manteniendo su forma de red tridimensional de cadenas flexibles. Los hidrogeles han sido ampliamente estudiados como controladores-liberadores de fármacos en los tejidos y también como adsorbentes metálicos en solución acuosa, y aunque han demostrado una alta eficiencia en la adsorción, una de sus desventajas es que son pobres en propiedades mecánicas ya que no resisten grandes presiones. Para mejorar estas características se les adiciona un agente entrecruzante que incrementa la cohesión en la red polimérica, originando una resistencia más alta a ser deformado o disuelto, ya que da forma a una estructura reticulada. Diversos estudios han permitido obtener mejoras en su comportamiento mecánico, óptico o de hinchamiento, añadiendo al monómero hidrófilo otro hidrófobo [3]. El objetivo de este trabajo es la síntesis y caracterización de un hidrogel a base de quitosano y polivinil alcohol. Este hidrogel se estudiará en trabajos posteriores como adsorbente de iones metálicos y colorantes en soluciones acuosas.

Sección Experimental

Los reactivos empleados de Sigma-Aldrich fueron: Quitosano (Q) de peso molecular medio, polivinil alcohol (PVA) 99% hidrolizado y epiclorhidrina (ECH) con una pureza de más del 99%. También se emplearon NaOH en perlas provisto por J. Baker y ácido acético glacial 99% puro suministrado por Merck. Se empleó agua desionizada (DI) en toda la experimentación.

Para llevar a cabo la síntesis de las esferas del hidrogel quitosano-polivinil alcohol (Q-PVA), se prepararon 10 g de una solución de Q al 2.5 % p/p en ácido acético 0.4 M, mediante la disolución del soluto a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), durante 20 h y con agitación magnética de 180 rpm. También fueron preparados 7.5 g de una solución de PVA 7.8% p/p con agua DI a 70°C con agitación de 350 rpm durante una hora. Posteriormente las dos soluciones fueron mezcladas a 350 rpm, a temperatura ambiente por espacio de una hora. La mezcla obtenida de Q-PVA fue goteada con jeringas de 3mL (marca BD plastipak, con aguja de 0.90 mm de diámetro interno y 32 mm de largo) en 125 mL de una solución de NaOH 1M en agitación de 180 rpm, para obtener esferas de Q-PVA. Las esferas formadas se mantuvieron en la solución de NaOH 1 M en agitación suave por espacio de 2 h, después se almacenaron en la misma solución en refrigeración por espacio de 16 h.

Para la reacción de entrecruzamiento las esferas de Q-PVA fueron sacadas de la solución básica en la que se encontraban y lavadas con agua DI hasta que la solución de lavado tuviera un pH de 10. Se preparó una solución de ECH 0.2M, a la cual se le ajustó el pH con NaOH 1M hasta alcanzar un valor de 10. En un matraz de bola se colocaron las esferas y la solución entrecruzante siguiendo la relación de 14 g de esferas húmedas de Q-PVA /100 mL de solución de ECH 0.2 M. Se verificó que el pH de las esferas más la solución de ECH tuviese un valor de 10 y se inició la reacción con atmósfera inerte (N₂), 180 rpm y 40 ±1°C. Transcurridas 2 h de reacción, las esferas entrecruzadas (Q-ECH-PVA) fueron filtradas y lavadas con agua DI hasta alcanzar el mismo valor de pH que el agua DI empleada para sus lavados. Posteriormente se almacenaron con agua DI en un recipiente de polietileno de alta densidad en refrigeración para su uso posterior.

Para la caracterización mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se trituraron 5g de esferas de Q-PVA entrecruzadas con ECH y sin entrecruzar, las cuales fueron secadas a vacío en un desecador y analizadas en un espectroscopio Spectrum GX marca Perkin Elmer con ATR, tomándose 16 barridos con una resolución de 4 cm⁻¹.

La caracterización morfológica fue realizada en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6390LV, a partir de cada uno de los materiales húmedos.

Resultados y Discusión

Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La figura 1 muestra los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier de los hidrogeles Q-PVA y Q-ECH-PVA. En el espectro del hidrogel Q-PVA se pueden observar: la contribución espectral importante en 3276 cm⁻¹, esta banda ancha se debe a las vibraciones de tensión originadas por el grupo hidroxilo; la señal de 2909 cm⁻¹ con un hombro bien definido, la cual es originada por las tensiones asimétrica y simétrica del enlace C-H; la banda en 1578 cm⁻¹ con un hombro en 1655 cm⁻¹, que corresponden a las vibraciones de flexión del enlace N-H y tensión del grupo C=O, respectivamente; un triplete en 1412 cm⁻¹, 1375 cm⁻¹ y 1321 cm⁻¹, el cual se origina por la deformación del grupo CH₂-CO del anillo de 6 miembros del quitosano, la torsión del enlace C-H de los grupos metilenos y la flexión del enlace O-H, respectivamente; muy intenso se resuelve el doblete en 1064 cm⁻¹ y 1031 cm⁻¹ debido al alargamiento del enlace C-O. En el espectro del hidrogel Q-ECH-PVA se observan señales análogas a las del hidrogel Q-PVA, distinguiéndose en este caso en 1260 cm⁻¹ banda del grupo amida, llamada banda amida III que forma parte de las cadenas laterales del quitosano.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la figura 2 se presentan la micrografías de las esferas de hidrogeles de Q-PVA y Q-ECH-PVA, en las imágenes puede observarse una diferencia morfológica en la superficie de los materiales, los pequeños poros presentes en las esferas de Q-PVA ya no se presentan en las esferas entrecruzadas con ECH.

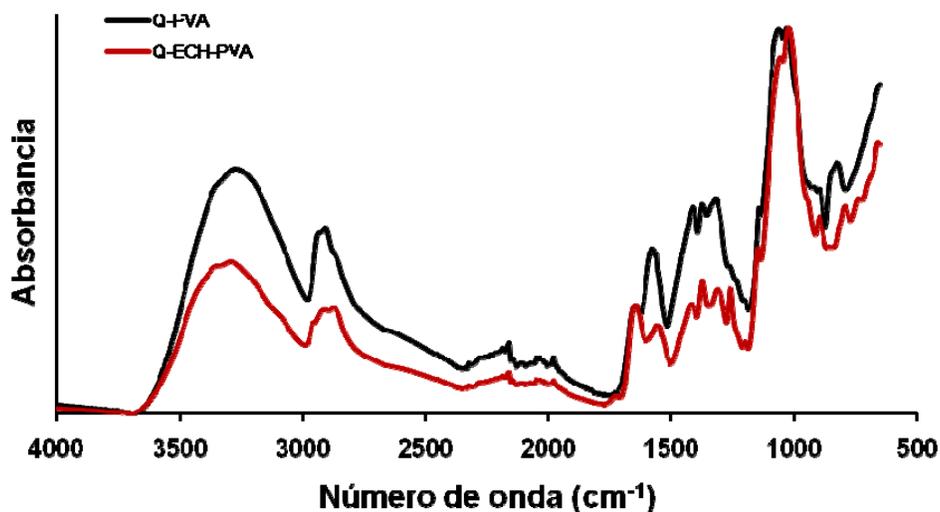


Figura 1. Espectros de infrarrojo por transformada de Fourier de los hidrogeles Q-PVA y Q-ECH-PVA.

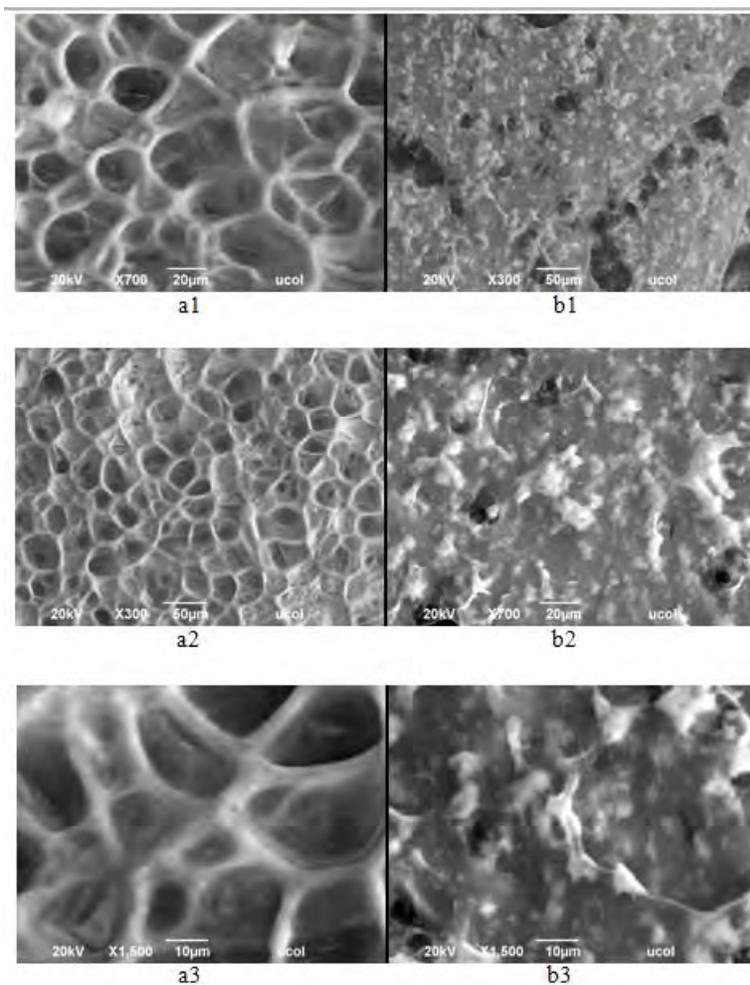


Figura 2. Micrografías obtenidas por SEM de la superficie de los hidrogeles Q-PVA (serie a) y Q-ECH-PVA (serie b) a tres diferentes aumentos: 300X (serie 1), 700X (serie 2) y 1500X (serie 3).

Conclusiones

Se logró la síntesis y caracterización de un nuevo material a base de los polímeros quitosano y polivinil alcohol, entrecruzados químicamente con epiclorhidrina. El entrecruzamiento químico con ECH modificó sustancialmente la morfología del hidrogel Q-PVA. Mediante espectroscopia de FTIR se comprobó la existencia en los hidrogeles Q-PVA y Q-ECH-PVA de los grupos funcionales de los homopolímeros precursores de dichos hidrogeles.

Agradecimientos

A la Dirección General de Educación Superior Tecnológica (DGEST) por las becas otorgadas a las C. Díaz Blancas y Dadó Lujano.

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. E. Díaz de Apodaca; M.C. Villarán; F. Río; C. A. Ramírez; L. Lorenzo. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 2007, 8 (1), 27.
2. C. Castro; L. Gargallo; A. Leiva; D. Radic'. *Journal of Applied Polymer Science*. 2005, 97, 1953.
3. I. Katime; O. Katime; D. Katime. *Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones*, Universidad del país Vasco, País Vasco, 2004.

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DEL PROCESO EN EL PRETRATAMIENTO DEL BAGAZO DE CAÑA CON ÁCIDO FOSFÓRICO

M. Domínguez-Domínguez¹, A. Álvarez-Castillo¹, M. J. Granados-Baeza¹, F. J. Hernández-Campos¹, A. Aguirre-Cruz², R. Carmona-García³.

¹Instituto Tecnológico de Zacatepec/División de Estudios de Postgrado e Investigación- Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica-Dpto. Ciencias Básicas. Calzada Tecnológico 27, Zacatepec, Morelos, México, C.P. 62780. mmagdalena_dominguezd@hotmail.com, nuabli@yahoo.com.mx, cuernamid@hotmail.com, ²Universidad del Papaloapan. Instituto de Biotecnología; ³ Instituto Tecnológico de Tuxtepec. División de estudios de posgrado e Investigación-Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica.

En este trabajo se analizó la influencia de las variables de reacción para el pretratamiento del bagazo de caña de azúcar con ácido fosfórico, bajo las siguientes condiciones: tiempo de reacción (30, 60 y 120 min), temperatura (40, 50 y 60°C) y concentración del ácido en solución acuosa al 50%, sobre las variables dependientes, contenido de lignina y celulosa. La determinación porcentual de lignina, así como de celulosa en el bagazo pretratado se llevó a cabo por métodos gravimétricos, para cada uno de los puntos experimentales.

Se estudió la reacción de pretratamiento para obtener las mejores condiciones del proceso. El estudio permite describir el proceso de eliminación de lignina del bagazo de caña para la producción de azúcares reductores totales a partir del bagazo de caña y su transformación a bioetanol. Las mejores condiciones de reacción para el pretratamiento en solución acuosa al 50%, en base a la reducción de lignina, se encuentra a 60°C por 30 minutos, sin afectar significativamente el porcentaje inicial de celulosa en la muestra de bagazo de caña no tratado. La reducción de lignina se ve afectada principalmente por la temperatura del proceso.

Introducción

Hoy en día, se usan muchas fuentes de energía renovables, por ejemplo, energía solar, eólica e hidráulica. Irónicamente, todavía utilizamos como mayores recursos energéticos aquellos provenientes de fuentes de energía no renovable, o combustibles fósiles. Al no ser renovables estas fuentes tendrán una tendencia a subir de precio hasta niveles en los que no será económicamente satisfactorio su utilización.¹

El inminente peligro de enfrentar una crisis energética desencadenada a partir del incremento brusco en los precios internacionales del petróleo reviste en la actualidad una gran preocupación e incertidumbre por las consecuencias desastrosas que generaría para los países que no disponen de reservas naturales propias de combustibles fósiles. No resulta nada difícil predecir que el petróleo siendo un combustible fósil de amplio uso y por tanto potencialmente agotable, podría disminuir significativamente en el mediano o largo plazo sus reservas naturales, debido al notable y significativo incremento del consumo mundial, elevando con ello sus precios a niveles imprevisibles como viene aconteciendo en los actuales momentos.¹

Se considera que la denominada biomasa lignocelulósica, que incluye residuos agrícolas, forestales y sólidos urbanos, así como residuos agroindustriales, de la industria de

alimentos y de otras industrias, comprende aproximadamente el 50% de la biomasa en el mundo. Esta biomasa es un recurso que puede ser procesado de diferentes formas para la obtención de una gran variedad de productos entre los que destacan el etanol, metanol, hidrógeno y electricidad.² El contenido de biomasa lignocelulósica es rico y renovable, por lo que la aplicación de esa biomasa ofrece beneficios.³ Además, la producción de biocombustibles a partir de biomasa lignocelulósica de bajo costo potenciaría la economía rural, disminuiría la emisión del gas invernadero y realzaría la economía de la industria de energía nacional.⁴

Uno de los productos de la agroindustria que es fuerte candidato para obtener bioetanol, debido a su alta disponibilidad, es el bagazo de caña de azúcar. El bagazo de caña es un material lignocelulósico constituido principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. Se encuentra como subproducto o residuo en los ingenios azucareros que se obtiene después de la extracción del jugo de caña de azúcar y representa aproximadamente entre el 25 y 40% del total de materia procesada, dependiendo del contenido de fibra de la caña y la eficiencia en la extracción del jugo.⁵

El bagazo de caña de azúcar como todos los materiales lignocelulósicos es rico en fibra; sin embargo, debido a su compleja estructura es difícil de hidrolizar, por lo que es necesario someterlo a pretratamientos que conduzcan a la disminución o eliminación de las barreras físicas y químicas, tales como la cristalinidad de la celulosa, los grupos acetilos de la hemicelulosa y los enlaces entre la hemicelulosa y la lignina; además estos también permiten aumentar el área superficial y eliminar o disminuir la presencia de sustancias que interfieren o dificultan la hidrólisis.⁵ Los métodos de pretratamiento se refieren a la solubilización y separación de uno o más de los cuatro componentes de la biomasa para hacer, la biomasa sólida restante, más accesible a un posterior tratamiento químico o biológico.⁶ Estos métodos pueden ser clasificados en cuatro categorías: físico, químico, biológico y combinado. Los pretratamientos químicos han recibido mayor atención porque los pretratamientos físicos son relativamente ineficientes, y los pretratamientos combinados raramente han mejorado la digestibilidad cuando son comparados con tratamientos simples.⁷ El pretratamiento permite que los rendimientos en la hidrólisis de celulosa aumenten con respecto a los rendimientos teóricos a valores mayores al 90%.²

Dentro de los pretratamientos químicos se han utilizado diferentes sustancias y condiciones, entre las que destacan el uso de ácido sulfúrico, sosa, amoníaco, etc.. Pero uno de los pretratamientos más novedosos en estudio es con ácido fosfórico. Entre las ventajas más sobresalientes de este método se encuentra su bajo costo comparado con los que usan líquidos iónicos, tolerancia a la presencia de agua, capacidad de disolución de celulosa a baja temperatura, no volatilidad, estabilidad química y fácil reciclamiento. El ácido fosfórico puede hinchar o disolver la celulosa, dependiendo de su concentración y el tipo de biomasa.⁴ Geoffrey et al.⁴ ha reportado el uso del pretratamiento con ácido fosfórico del cáñamo industrial usando diferentes condiciones de reacción, por lo que en este trabajo se aplicó la metodología usada, cambiando la fuente lignocelulósica de producción, es decir, bagazo de caña de azúcar.

Sección Experimental

2.1 Molienda y tamizado del bagazo de caña

El bagazo de caña de azúcar fue molido y tamizado en una malla 30, para homogenizar el tamaño de partícula. Las muestras se conservaron en bolsas plásticas de poli(etileno) a temperatura ambiente hasta su utilización, para evitar absorción de agua.

2.2 Determinación de componentes principales del bagazo de caña.

2.2.1 Determinación de celulosa⁸

A un gramo de muestra seca se le añadió 15 mL de ácido acético (C₂H₄O₂) en solución acuosa al 80% y 1.5 mL de ácido nítrico (HNO₃) concentrado y se llevó a reflujo por 20 minutos. La muestra tratada se filtró y el residuo se lavó con etanol (C₂H₆O), se secó en un horno a 100-105 °C y se pesó (material A). Entonces se incineró a 540 °C (material B) dejando que se enfriara a temperatura ambiente en un desecador y después se pesó.

La determinación porcentual de celulosa se hizo mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Celulosa} = \frac{(\text{material A}) - (\text{material B})}{\text{Peso de la muestra tomada}} \times 100 \quad (1)$$

2.2.2 Determinación de lignina⁸

A un gramo de muestra seca se le añadieron 70 ml de ácido sulfúrico (H₂SO₄) en solución acuosa al 1.25%. La mezcla se llevó a reflujo, con agitación constante, por 120 minutos, se filtró y lavó con agua. A este material se le añadieron 30 mL de H₂SO₄ al 72% y se le permitió permanecer por cuatro horas con agitación constante. Posteriormente los sólidos se filtraron, lavaron, secaron a 100-105 °C y pesaron (material C). Después el material se incineró a 540 °C, enfrió a temperatura ambiente en una desecador y se pesó (material D).

El contenido de lignina en la muestra de bagazo se obtuvo utilizando la ecuación siguiente:

$$\% \text{ Lignina} = \frac{(\text{material C}) - (\text{material D})}{\text{Peso de la muestra tomada}} \times 100 \quad (2)$$

2.3 Pretratamiento con ácido fosfórico⁴

Un gramo de muestra seca de bagacillo de caña se mezcló con 8 mL de de una solución acuosa de ácido fosfórico (H₃PO₄) al 50 %, incubando en un baño María a una temperatura determinada (40, 50 ó 60 °C) y se le permitió permanecer con agitación constante en un tiempo específico (30, 60 o 120 min). Después se añadieron 30 mL de acetona para precipitar el compuesto acuoso lignocelulósico. La mezcla se centrifugó a 3600 rpm a temperatura ambiente por 20 min. El precipitado se resuspendió añadiendo 40 mL de acetona y se centrifugó dos veces. Después del lavado con acetona, el precipitado se resuspendió en 40 mL de agua destilada y se centrifugó a 3600 rpm por 20 min. Después de que el sobrenadante es decantado, el precipitado se resuspendió en agua y se centrifugó cuatro veces más. El residuo el secó en un horno.

2.3.1 Estudio de la reacción del pretratamiento de bagazo de caña con ácido fosfórico.

Una vez efectuado el pretratamiento, se determinó el porcentaje de celulosa y lignina para cada experimento de acuerdo a la metodología de los apartados 1.2.1 y 1.2.2, respectivamente.

Para cada una de los experimentos se determinó el porcentaje de reducción de celulosa y lignina en base a la cantidad inicial calculada de las mismas y se determinaron las mejores condiciones de reacción para cada caso.

Resultados y Discusión

4.1 Determinación de componentes principales del bagazo de caña

4.1.1 Determinación de celulosa

El porcentaje obtenido de celulosa de la muestra de bagazo de caña sin pretratamiento se obtuvo utilizando los datos obtenidos experimentalmente de la Tabla 1 y la ecuación 1:

Tabla 1. Datos experimentales para determinación de celulosa.

Material	Peso, g
Material A =	0.5899
Material B =	0.0126
Muestra tomada =	1
% Celulosa =	57.73

4.1.2 Determinación de lignina

Por otro lado, el porcentaje obtenido de lignina de la muestra de bagazo de caña sin pretratamiento se obtuvo utilizando los datos obtenidos experimentalmente de la tabla 2 y la ecuación 2:

Tabla 2. Datos experimentales para determinación de lignina.

Material	Peso, g
Material C =	0.3216
Material D =	0.0179
Muestra tomada =	1
% Lignina =	30.37

Se observa que, tanto para el porcentaje de celulosa como para el de lignina, los valores se encuentran cercanos a los reportados anteriormente para el bagazo de caña de azúcar.

4.2 Pretratamiento con ácido fosfórico

La tabla 3 y la figura 1 muestra el comportamiento de la masa total del bagazo de caña pretratado a diferentes condiciones de reacción a partir de una masa inicial de 4 gramos.

Tabla 3. Datos de la masa final del bagazo pretratado en relación a las distintas condiciones de reacción.

T, °C	Tiempo, min	Masa final, g	% Pérdida de masa
40	30	3.7523	6.1925
40	60	3.6854	7.865
40	120	3.6918	7.705
50	30	3.7953	5.1175
50	60	3.6488	8.78
50	120	3.6199	9.5025
60	30	3.6822	7.945
60	60	3.7702	5.745
60	120	3.5286	11.785

Se puede observar, primeramente, que para cada una de las temperaturas de reacción, la pérdida de masa se incrementa respecto al aumento del tiempo de reacción. Esto no quiere decir que se deba a una eliminación exclusiva de lignina, lo cual se comprueba con la determinación porcentual de tal componente.

4.2.1 Estudio de la reacción del pretratamiento de bagazo de caña con ácido fosfórico

4.2.1.1 Determinación de celulosa en bagazo pretratado

Después del pretratamiento se determinó el porcentaje de celulosa para cada uno de los puntos experimentales obteniendo los datos de la tabla 4.

Tabla 4. Porcentaje de celulosa para cada una de las condiciones de reacción.

T, °C	Tiempo, min		
	30	60	120
40	54.5979	53.8723	53.728965
50	54.1026	55.0921	56.636018
60	53.2994	57.4056	57.2

Se observa que el contenido de celulosa no se vio afectado significativamente por el pretratamiento con ácido fosfórico, ya que de acuerdo a lo que se busca en este trabajo, la celulosa deber permanecer preferentemente constante.

4.2.1.2 Determinación de lignina en bagazo pretratado

Se determinó el contenido porcentual para cada uno de los puntos experimentales del pretratamiento, obteniendo los resultados de la tabla 5.

Tabla 5. Porcentaje de lignina para cada una de las condiciones de reacción.

T, °C	Tiempo, min		
	30	60	120
40	21.0915634	18.5370241	23.7250996
50	19.8426138	30.7209719	19.4758785
60	16.983017	29.015854	22.6974339

Se observa que el contenido porcentual de lignina en el bagazo pretratado a distintas condiciones se afecto significativamente, con la reducción aproximada del 50% en algunos de los casos en base al contenido de lignina en la muestra de bagazo sin pretratamiento.

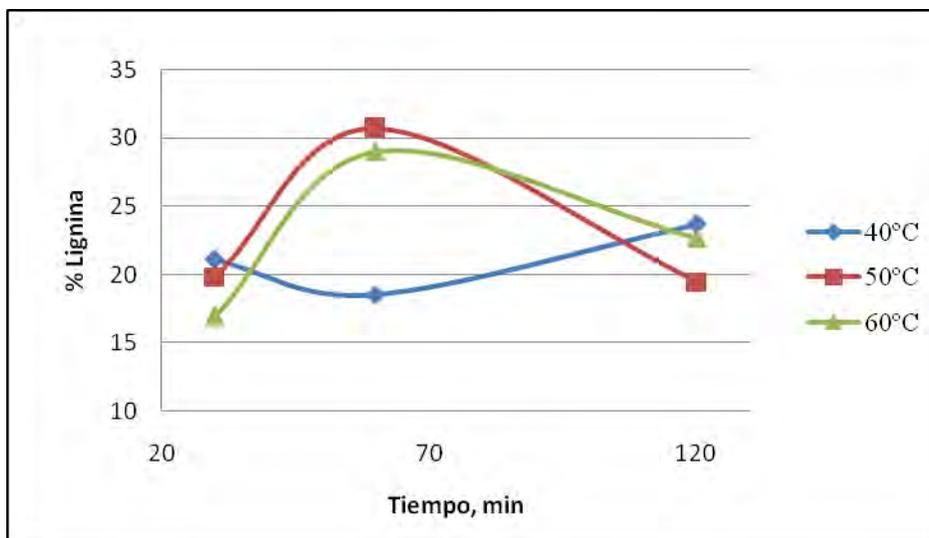


Fig 2. Comportamiento del porcentaje de lignina en el bagazo tratado

Se observa entonces que el mayor porcentaje de reducción de lignina se da a tiempos menores, siendo el de 30 minutos el que presentó esta característica. Por lo tanto, la mejor condición de reacción para el pretratamiento de bagazo de caña de azúcar, a una concentración de ácido fosfórico en solución acuosa del 50%, se encuentra a 60 °C por 30 minutos.

Conclusiones

El pretratamiento con ácido fosfórico busca hacer más accesible la celulosa en el bagazo de caña de azúcar sin afectarla significativamente y eliminando la mayor cantidad posible de celulosa que permita una posterior hidrólisis de tal material lignocelulósico.

Las mejores condiciones de reacción para el pretratamiento en solución acuosa al 50%, en base a la reducción de lignina, se encuentra a 60°C por 30 minutos, sin afectar significativamente el porcentaje inicial de celulosa en la muestra de bagazo de caña no tratado. La reducción de lignina se ve afectada principalmente por la temperatura del proceso.

Referencias

1. M. Chaves. La caña de azúcar como materia prima para la producción de alcohol carburante. En Congreso de Asociación de Técnicos Azucareros de Costa Rica, 15, 2004.
2. O. J. Sanchez; C. A. Cardona. *Interciencia*, 2005, 30(11), 671-678.
3. W. Wei-Ching; C. Chu-Yang. The 4th International Symposium on Machinery and Mechatronics for Agricultural and Biosystems Engineering, 27-29, 2008.
4. M. Geoffrey; Z. Zhiguang; Z Percival. *J. Agric. Food Chem*, 2008, 56(17), 7885-7890.
5. Z. Pernalete; F. Pina; M. Suarez. *Bioagro*, 2008, 20(1), 3-10.
6. A. Demirbas. *Energy Sources*, 2005, 27(4), 327-337.
7. S. C. Rabelo; R. Maciel; A. C. Costa. *Biotechnol. Appl. Biochem.*, 2008, 144(1), 87-100.
8. N. Abdullah; N. Ejaz; M. Abdullah; U. N. Alim; S. Firdous S. *Micol. Apl. Int.*, 2006, 18(002), 15-19.

EQUIPO DE ELECTROHILADO PARA LA PRODUCCIÓN DE ANDAMIOS DE NANOFIBRAS PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS

Raúl Montiel¹, Edwin Yesid Gómez P², Eyleen V. Moreno², Ricardo Vera-Graziano²

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, Universidad Nacional Autónoma de México, A .P. 70-360. México, D. F., 04510 edwinyesidgom@yahoo.com.mx - eyleenmoreno@gmail.com - graziano@unam.mx

En los últimos años varios estudios se han enfocado a la investigación en la estructura de las nanofibras, su relación con sus propiedades y por ende las potenciales aplicaciones tanto en el campo de la ingeniería de tejidos como en áreas industriales. Esto ha llevado a considerar como factor primordial la síntesis de las nanofibras y su incidencia en las propiedades físicas, térmicas, mecánicas y en general de estos tipos de material. En nuestro grupo de investigación se estudian biomateriales útiles en la regeneración de tejidos duros incluidos la dentina y el esmalte de los dientes. En este trabajo se presenta y se discute el diseño constructivo de un equipo de electrohilado (electrospinning) para la fabricación de redes de nanofibras poliméricas para su uso como andamios celulares que promuevan la regeneración tisular. Actualmente nos enfocamos al desarrollo de andamios tridimensionales de nanofibras de poli (ácido láctico), PLA puro, copolimerizado y/o funcionalizado con compuestos orgánicos como el colágeno o inorgánicos como la hidroxiapatita. Se describe además el efecto de las condiciones del sistema en las características específicas de las nanofibras como son su morfología, el diámetro y sus propiedades térmicas.

Introducción

Las nanofibras tienen una larga historia ya que durante muchos años, el uso de la fibra fue limitado por las cualidades inherentes a disposición en el mundo natural, dando lugar a la aparición de las fibras sintéticas sólo hace un siglo. Las fibras de polímero de tamaño nanométrico han sido materiales atractivos para una amplia gama de usos, debido al alto valor del cociente de su área superficial respecto al volumen y su única arquitectura en la escala nanométrica que se puede construir con ellas. Poseen una gran gama de usos potenciales en andamios como soportes en la ingeniería del tejido fino, sistemas de liberación de droga, medios de la filtración, ropas de protección [1].

Actualmente son empleadas para la fabricación de ropa moderna, muebles para el hogar, medicina, aeronáutica, energía, industria, y más. Estas fibras se fabrican a partir de polímeros orgánicos y materiales inorgánicos. Las fibras se pueden combinar, modificar y adaptar de manera mucho más allá de los límites de rendimiento de fibra extraídos de los capullos de gusanos de seda, que se cultiva en los campos, o de hilar la lana de los animales. Estas fibras además de ser una alternativa a las fibras naturales han demostrado ser útil y exitosa técnica en el mundo real en términos de funcionalidad y rendimiento. Existen además métodos

para producir fibras ultra finas que se explica en la literatura y que se remonta a muchos años atrás. Sin embargo, algunos de estos métodos han demostrado ser altamente costosos e inconvenientes, en los últimos años se ha desarrollado, una nueva técnica llamada proceso de electrohilado. Esta técnica ha demostrado ser conveniente, eficaz, lográndose con ella producir diferentes y variadas fibras.

En diversas aplicaciones industriales se ha estudiado la producción de chorros líquidos en presencia de un campo eléctrico intenso. Una de estas aplicaciones es el proceso de electrohilado, que se utiliza para producir nanofibras sintéticas a partir de soluciones de polímeros y de sus fundidos. Alrededor de 50 patentes de la técnica de electrohilado usando polímeros fundidos y soluciones de estos, se han presentado en los últimos 60 años [2]. Sin embargo todavía no se conoce un proceso ya establecido de comercialización para el electrohilado.

En el Proceso de electrohilado, se utilizan tanto fuerzas electrostáticas como fuerzas motrices para la obtención de las fibras. En este el proceso se forma una gota de solución de polímero, en la cual por causa de su tensión superficial en el extremo de su salida de un tubo capilar (aguja inyectora) se somete a un campo eléctrico muy intenso. Cuando la intensidad del campo eléctrico aumenta, la superficie semiesférica de la gota de la solución de polímero en la punta del tubo capilar o aguja se extiende hasta adquirir una forma cónica, que también se conoce como “cono de Taylor”. Cuando se incrementa la diferencia de potencial, es decir, cuando el voltaje aplicado alcanza un punto crítico, sucede que a partir del vértice del cono de Taylor, un chorro muy fino (eléctricamente cargado) de la solución es proyectado desde el extremo de la aguja o capilar hasta el colector. En este trayecto a medida que el chorro se mueve en el aire, el disolvente se evapora y se crea una fibra del polímero cargado que se deposita al azar en una placa metálica colectora conectada a tierra, formando así una red fibrosa de diámetro muy fino. A diferencia de las fibras convencionales, la técnica de electrohilado es capaz de producir fibras en la escala de micras y de nanómetros.

Las nanofibras resultantes son de un interés científico y comercial muy importante, ya que presentan morfologías y propiedades diferentes de las fibras convencionales. Las nanofibras proporcionan una gran área superficial (área/volumen) debido a su pequeño diámetro, por esta razón, los materiales (no-tejidos) entramados con pequeñas fibras, se pueden utilizar para la filtración de subpartículas en la industria de la separación. Estas nanofibras, también pueden ser utilizadas para la adsorción de gases en la guerra biológica y química, así como ropa y equipo de protección. En la industria médica se pueden usar para producir vasos sanguíneos artificiales, suturas, mascarilla quirúrgica, materiales reforzados con fibra y en el campo agrícola para el control de los plaguicidas. Esta técnica puede ser también utilizada en la industria química y la fabricación de aerosol de pintura, para electrodeposito con plasma, en la minería y otras.

En general, las nanofibras de polímeros se utilizan en una gran variedad de aplicaciones, incluyendo la filtración, aplicaciones biomédicas, tales como

curaciones y en los sistemas de suministro de fármacos, en el diseño de las velas solares y espejos para el uso en el espacio, así como para elementos estructurales en los órganos artificiales y en compuestos reforzados. Nanofibras de cerámica o de carbono a partir de precursores poliméricos, permiten ampliar la lista de posibles usos de las nanofibras. El entendimiento de la relación entre el proceso-estructura-propiedad, es esencial para que las nanofibras del polímero satisfaga las demandas de aplicación en la ingeniería de tejidos. El electrohilado, es un método excelente para producir nanofibras continuas a partir de la mayoría de los polímeros.

En función de las necesidades particulares de aplicación de las nanofibras en el campo de la ingeniería de tejidos finos, se han hecho grandes esfuerzos en el estudio de los efectos de los parámetros del proceso (las características de la solución [2, 3] [3,4], condiciones del proceso [2, 4, 5] [3, 5, 6], condiciones ambientales [6], y otras) sobre la morfología de las nanofibras biodegradables. Existen estudios en los cuales se ha hecho un buen análisis para cada parámetro en particular; sin embargo existe la necesidad de un mayor estudio en ciertos aspectos del proceso. El análisis de la estructura de las nanofibras de electrohilado se ha realizado en varios polímeros biodegradables [4, 7-13].

Dentro del Macro-proyecto: “Síntesis y Caracterización de Polimetacrilatos y Poliésteres Para la Restauración de Tejido Duro”, se diseñó y construyó un prototipo electromecánico semiautomático que permite el control de las variables físicas que llegan a tener influencia en el proceso de producción de nanofibras en forma homogénea y estándar.

A partir del diseño y construcción del equipo se están produciendo micro y nanofibras por medio de una solución de polímero Poli (ácido láctico) solo y con copolímeros como colágeno, hidroxiapatita, entre otros. Los experimentos tienen como objetivo producir un entramado de nanofibras no entretejidas que sirvan como andamio para el crecimiento, proliferación y diferenciación celular con lo cual se podría estudiar la regeneración del tejido duro dental. Los parámetros del proceso a estudiarse son la concentración de la solución de polímero, el voltaje de generación de las fibras y la distancia de la aguja inyectora al colector, se estudiará además las variables ambientales, así como también la estructura y la morfología del entramado, midiendo su diámetro, la distribución, la orientación de la fibra y la distribución del tamaño de poro superficial.

Descripción de la Técnica de Electrohilado

El sistema de electrohilado consiste en tres dispositivos separados:

Un **Inyector** que produce el chorro fino y un **colector** donde se deposita el producto y una **fuentes de alto voltaje**. El inyector consiste en una jeringa de metal, vidrio o polietileno, con una aguja o capilar metálico. Desde la fuente de alto voltaje, se conecta uno de los electrodos a la aguja lo que genera una fuerte carga eléctrica en la solución polimérica, la cual funciona como **terminal positiva**. Una placa metálica que actúa como colector y que recoge las fibras es el otro electrodo, que sirve como la **terminal negativa**. En este proceso, la solución del polímero se carga a un potencial eléctrico muy alto, por lo que debido al campo eléctrico, la carga se induce

en la superficie líquida. La tensión necesaria para producir fibras debe ser entre 5 kV a 50kV [14]. Este rango de voltaje es lo suficiente para superar la tensión superficial de diversas soluciones de polímero para producir chorros de líquido cargado muy finos hacia el colector conectado a tierra. Este chorro cargado antes de tocar al colector, sufre una dispersión separándose para formar fibras de diversos tamaños y formas antes de evaporarse terminando por crear una red entramada Figura 1.

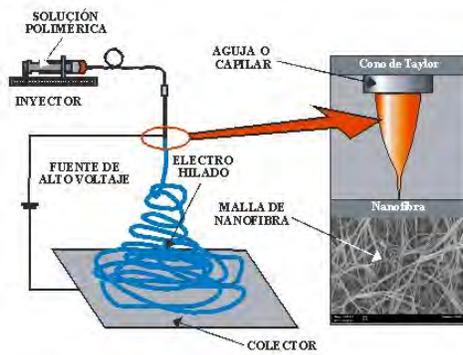


Figura 1. Partes básicas del sistema de Electrohilado

Las nanofibras estructuradas en un tejido, de acuerdo a estudios anteriores muestran buena resistencia a la tensión, un transporte de vapor excelente, baja permeabilidad al aire y buena protección a las partículas de aerosol [15].

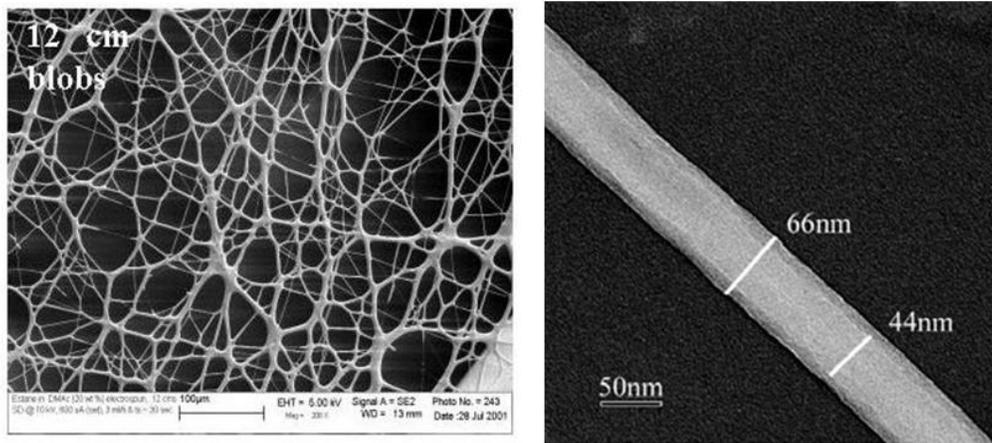


Figura 2. Ejemplos de fibras en la escala nanométrica obtenidas con el proceso de electrohilado

Existen varios parámetros controlables, los cuales deben ser considerados [16,17], estos son:

Parámetros del sistema: Peso molecular, concentración de la solución, viscosidad, conductividad, tensión superficial.

Parámetros del proceso: Diferencia de potencial, velocidad de inyección, tipo de colector, distancia entre el colector y el inyector, diámetro de la boquilla.

Parámetros ambientales: Humedad relativa, temperatura, velocidad del aire.

La variación de una o más de estas características permite producir fibras por este método de varios polímeros, que incluye polímeros sintéticos y/o naturales, cristalinos, semicristalinos y/o amorfos, dichas fibras tienen una amplia variedad de formas, tamaños y poseen un amplio grado de orientación.

Diseño del Sistema Inyector

El equipo que se diseñó tiene varios aspectos que mejoran la adaptación a las necesidades particulares y la versatilidad de los sistemas (polímeros) respecto a las versiones comerciales de mayor costo. Dicho equipo consiste de los siguientes componentes los cuales permiten mejorar la adaptación a diferentes condiciones del proceso.

- a) Sistemas de engranaje para reducir la velocidad rotacional de un motor por pasos con entrada de 8 rpm, con el fin de controlar la velocidad y la potencia de inyección para sistemas muy viscosos.
- b) Tornillo de cuerda fina de 50 hilos/pulgada para impulsar la solución polimérica a flujos muy lentos (< 10 ml/hora).
- c) Jeringa de acero inoxidable, que permite larga duración al evitar una rápida degradación del material debido al empleo de solventes corrosivos, igualmente para permitir la transferencia de calor mediante cintas de calentamiento.
- d) Boquilla que permite la colocación de cualquier tipo de jeringa y aguja de varios diámetros, para la producción de micro y nanofibras.
- e) Manguera con válvula antiretorno para suministrar la solución polimérica evitando que esta se regrese y así cargar la jeringa con el fluido.
- f) Manivela para retroceder el tronillo de cuerda y permitir mediante succión manual y la carga de la solución.
- g) Se diseñó una cámara aislante para mantener el proceso de electrohilado bajo atmósfera y temperatura controladas. Adicionalmente, el equipo está diseñado para operarlo bajo condiciones de seguridad y protección. Los elementos mencionados están ubicados sobre un soporte aislante (ver Figuras 3 y 4)

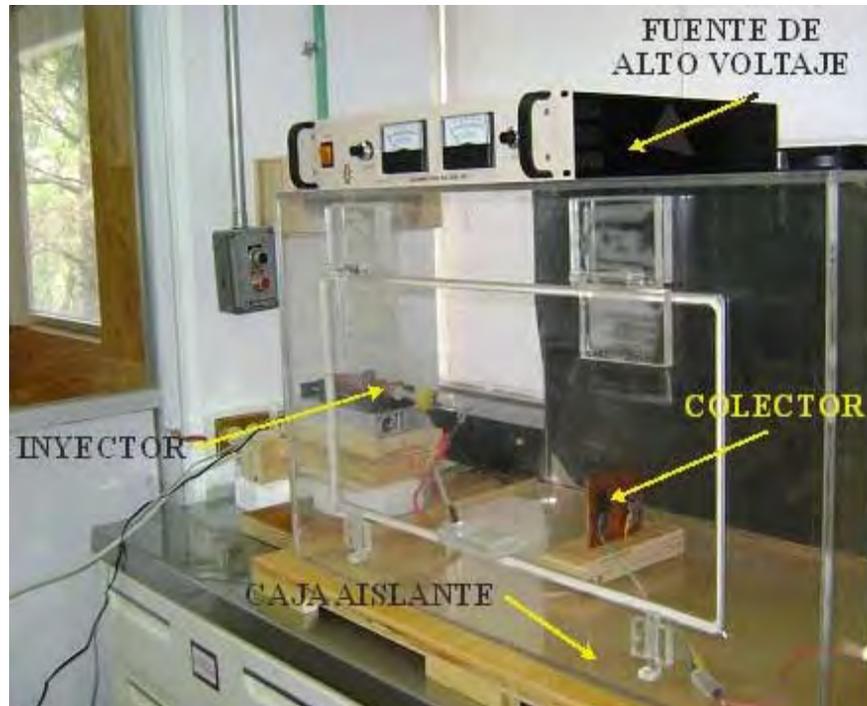


Figura 3. Fotografía mostrando la disposición general del sistema.

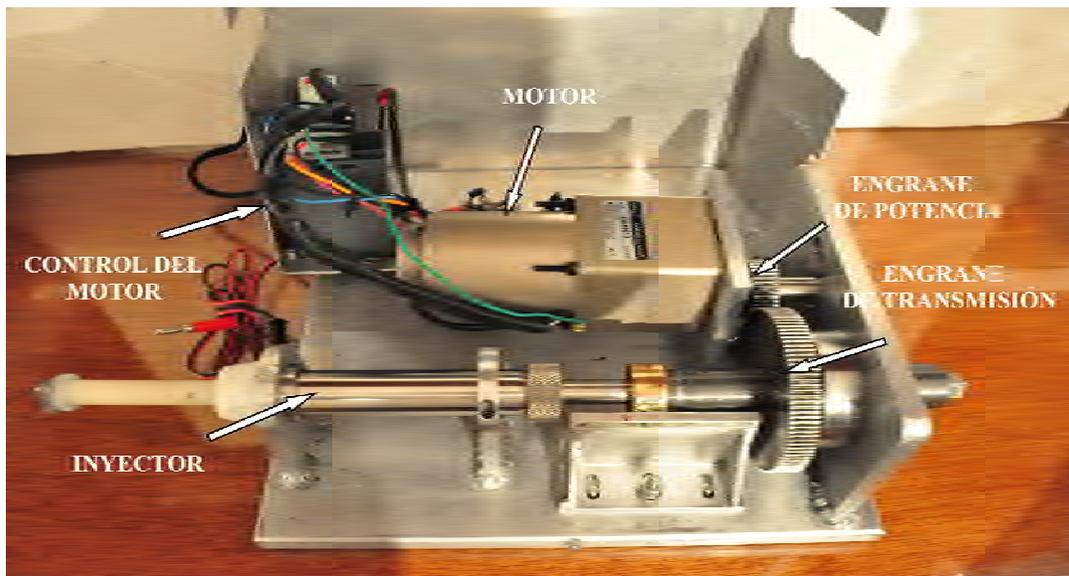


Figura 4. Fotografía mostrando el sistema de transmisión del Inyector.

Diseño del Sistema de Colectores

Para obtener estructuras o entramados de nanofibras (andamios) en 2 y 3 dimensiones, se diseñaron varios tipos de colectores, se construyó el de tambor

giratorio y el de anillos circulares fijos mostrado en la Figura 5. Con los cuales se ha producido fibras con el sistema de electrohilado.

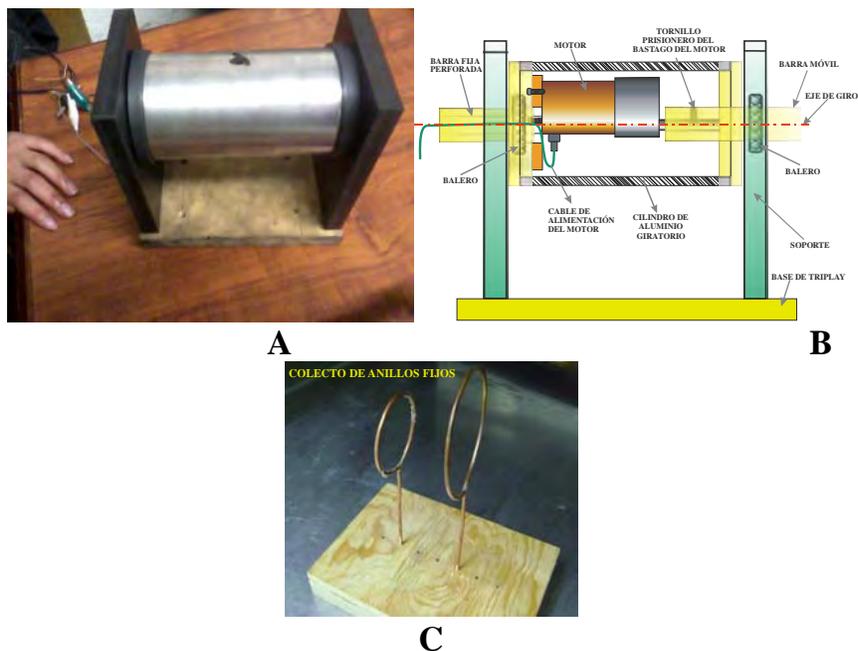


Figura 5 Fotografías sobre el sistema de colección. A. Foto real del colector de tambor giratorio. B. Diseño constructivo del tambor giratorio, C. Foto real de colectores en forma de anillos fijos

Resultados

En las siguientes Figuras se muestran algunos resultados de la caracterización (SEM, DSC, TGA, RX, TMA,) de las fibras obtenidas mediante el proceso de electrohilado a nanofibras de PLA que se fabricó, con la siguiente combinación de factores:

SEM

Concentración de la Solución: 8 % w/v

Solvente: Mezcla 70/30 - cloroformo/etanol

Colector: Placa Plana

Distancia colector-inyector: 20cm

Velocidad de Inyección: 0.2 M^a/h

Voltaje: 15, 25 y 35 kV

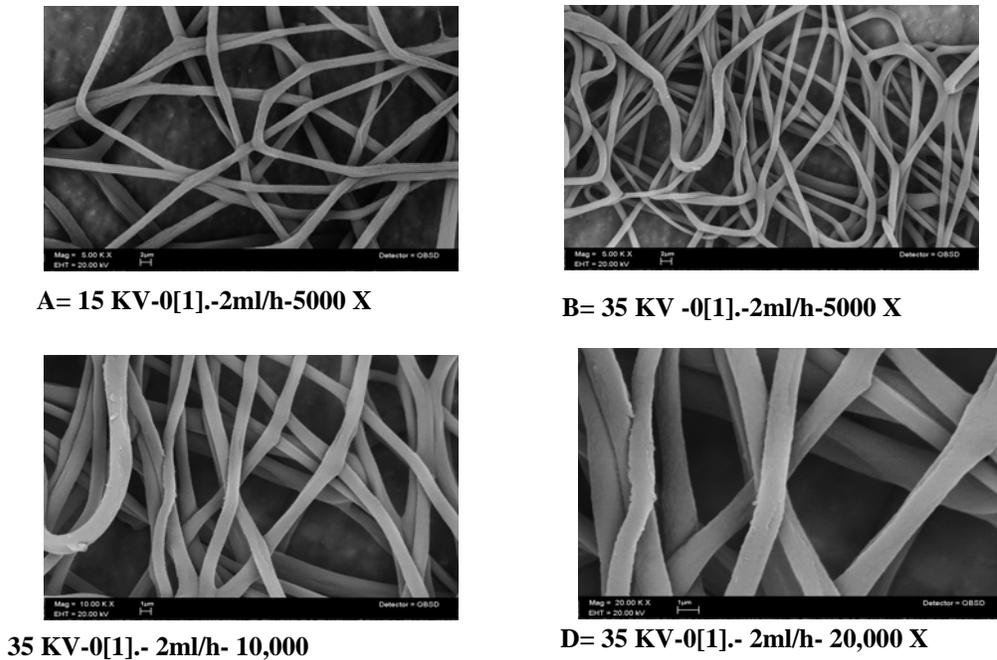


Figura 6. Ejemplo de microfotografías de fibras obtenidas con el aparato de electrohilado.

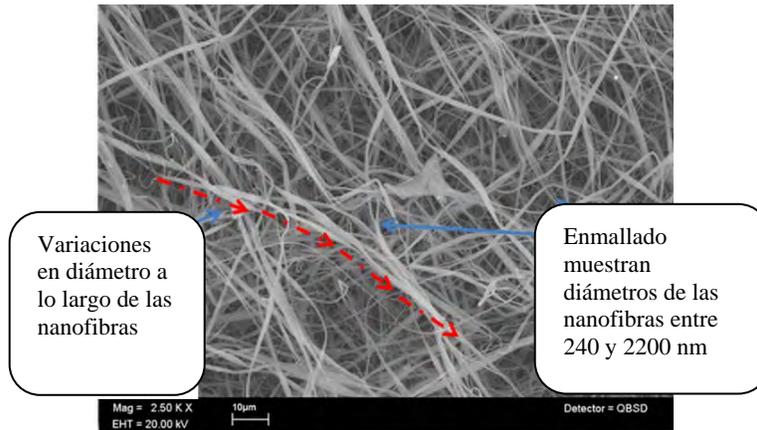


Figura 7. Micrografía de SEM de nanofibras de PLA (2500 X)

Las figuras 6 y 7 muestran a las mallas de nanofibras generadas en el equipo diseñado, las nanofibras al caer al colector se descargan eléctricamente, ya que la tierra es metálica (aros metálicos de cobre estáticos) y se organizan aleatoriamente unas fibras sobre otras generando así una malla no entretejida que presenta diferentes diámetros. En algunas microfotografías no mostradas por falta de espacio, se observó una porosidad generada entre los cruces de nanofibras las cuales son importantes para la adsorción y transporte de células dentro de las nanofibras, convirtiéndose en un andamio celular para regeneración de tejidos.

DSC

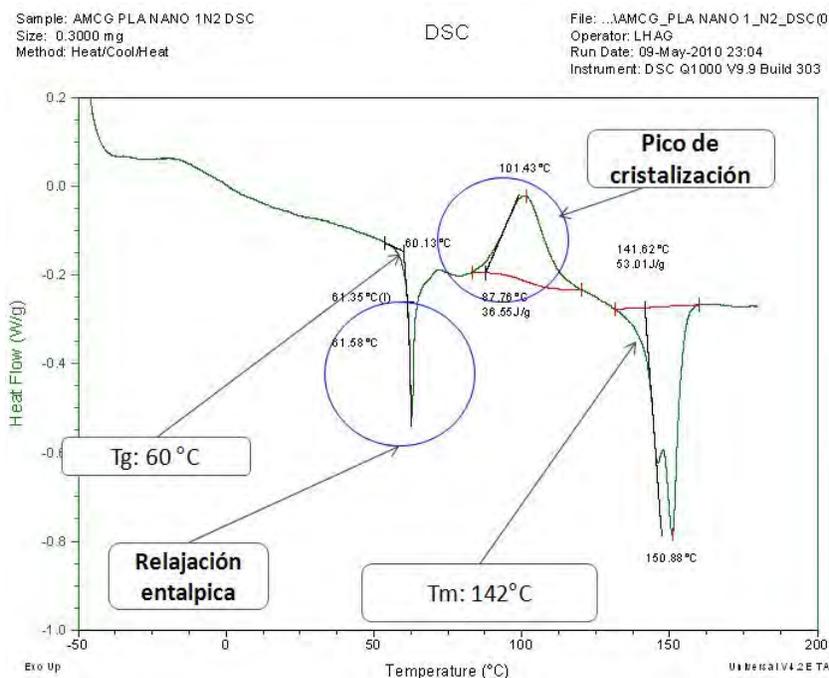


Figura 8 Prueba de calorimetría a nanofibras de PLA.

Del ensayo de calorimetría diferencial de barrido en el equipo Q1000 V9.9 Build 303, se encontró que conserva su temperatura de transición vítrea respecto al material en bulto ($T_g=60^\circ$), un aspecto por notar es el pico posterior a la T_g , lo que se ha denominado como producto de una gran relajación entálpica, que es una evidencia de los desarreglos que existen en el material.

Otro resultado que genera un profundo análisis es la ocurrencia de un pico entre 87°C y 130°C aproximadamente, mostrando el valor máximo a 101.5°C , se considera que este comportamiento se debe a la capacidad de cristalizar de las nanofibras y en complemento de DRX (ver figura 6) que indicó que las nanofibras estudiadas carecen de algún tipo de cristalinidad, por lo que este pico de “cristalización” es una evidencia que el material presenta comportamiento amorfo por desarreglo de la estructura generada posiblemente por el proceso de electrohilado.

RX

Las nanofibras obtenidas muestran una estructura totalmente amorfa, lo cual era de esperarse debido a la brusca evaporación del solvente en el trayecto del inyector al colector de la solución de PLA.

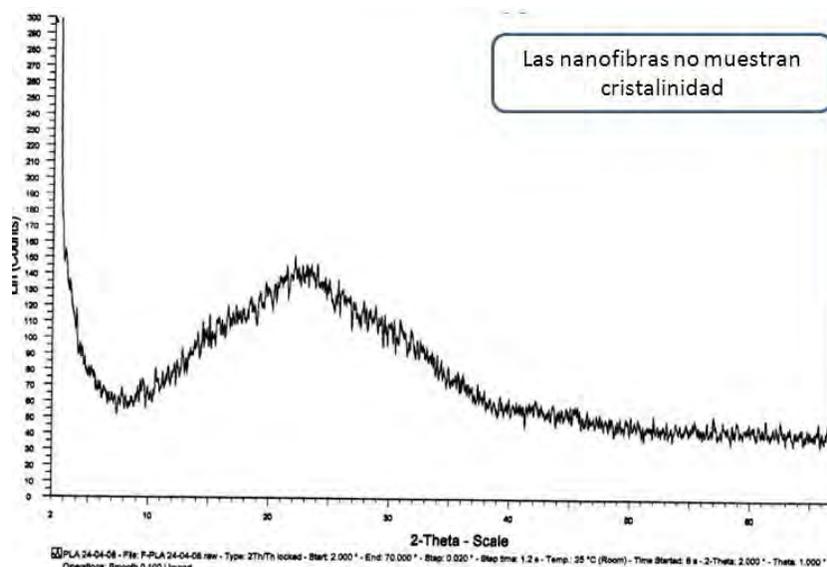


Figura 9 Difracción de nanofibras de PLA.

Análisis de los Resultados

Los resultados mostrados en el análisis térmico, de estructura y morfológico nos indican las propiedades de las nanofibras de PLA que se han fabricado:

- Las nanofibras se organizan en el colector de forma aleatoria, lo que podría generar un comportamiento isotrópico de las nanofibras de PLA en el plano. Las fibras estudiadas muestra una heterogeneidad respecto al diámetro, de la misma forma que se puede concluir que el proceso genera fibras sin aglomeraciones de polímero y esto es un reflejo de un proceso de relativa calidad en la producción de nanofibras.
- Las nanofibras posiblemente por el tiempo tan corto de la síntesis entre la punta de la aguja y el colector (~ 500 ms), no permita una formación del cristal de PLA. Algunos autores indican que es más notable en fibras con diámetros superiores a 500 nm, lo que refleja, nuestras todavía grandes dimensiones de fibras, pues existen en su mayor porcentaje entre 700 nm y 1 micra.
- El comportamiento térmico ratifica el análisis anterior, ya que muestra que se puede cristalizar.

Conclusiones

Es importante mencionar que con las facilidades de operación y adaptabilidad del equipo completo, permite variar en un amplio rango los parámetros de los diversos sistemas de soluciones poliméricas del proceso y de las condiciones ambientales, obteniéndose con esto el acceso potencial a una amplia gama de aplicaciones con un

gran interés científico, comercial e industrial, ya que con este proceso se puede producir diversas nanofibras que presentan morfologías y propiedades diferentes de las fibras convencionales. Además del costo relativamente reducido comparado con los de tipo comercial con iguales características al diseño presentado en este trabajo, es indudable el acervo de conocimiento y la amplia experiencia adquirida en el campo de las nanoestructuras.

Respecto a los resultados obtenidos de las caracterizaciones de la primeras nanofibras de prueba se concluye que de acuerdo a los resultados se requiere de mayor correlación con las condiciones del electrohilado para mejorar las propiedades de las nanofibras.

Estos resultados también indican la importancia de continuar los estudios de las condiciones en el proceso de electrohilado y específicamente evaluar las propiedades de evaporación del solvente, la distancia del inyector al colector y el campo eléctrico para optimizar la homogeneidad del diámetro así como obtener valores menores a 200 nm.

Agradecimientos

Se agradece el patrocinio de DGAPA-UNAM, proyecto PAPIIT IN-116809/21 y del Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal, GOB D. F.

Referencias

1. Huang Z-M, Zhang Y Z, Kotaki M and Ramakrishna S 2003 *Compos. Sci. Technol.* **63** 2223
2. Catherine P. Barnes y otros “Nanofiber technology: Designing the next generation of tissue engineering scaffolds” Department of Biomedical Engineering, Virginia Commonwealth University, Richmond, VA 23284-3067, USA August 2007
3. Fong H and Reneker D H 1999 *Polymer* **40** 4585
4. Lee K H, Kim H Y, Khil M S, Ra Y M and Lee D R 2003 *Polymer* **44** 1287
5. Reneker D H and Chun I 1995 *Nanotechnology* **7** 216
6. Demir M M, Yilgor I and Erman B 2002 *Polymer* **43** 3303
7. Deitzel J M, Kleinmeyer J D, Hirvonen J K and Tan N C B 2001 *Polymer* **42** 8170
8. Jaeger R, Schonherr H and Vancso G J 1996 *Macromolecules* **29** 7634
9. Buer A, Ugbolue S C and Warner S B 2001 *Textile Res. J.* **71** 323

10. Zong X, Kim K, Fang D, Ran S, Hsiao B S and Chu B 2002 *Polymer* **43** 4403
11. Deitzel J M, Kleinmeyer J, Harris D and Tan N C B 2001 *Polymer* **42** 261
12. Bongnizki M, Czado W, Frese T, Schaper A, Hellwing M, Sterinhart M, Greiner A and Wendorff J H 2001 *Adv. Mater.* **13** 70
13. Mo X M, Xu C Y, Kotaki M and Ramakrishna S 2004 *Biomaterials* **25** 1883
14. Zong X, Ran S, Fang D, Hsiao B S and Chu B 2003 *Polymer* **44** 4959
15. Huang Zheng-Ming y otros “A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites” Tongji University, Shangai China. April de 2008.
16. Baji Avinash y otros “Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties” *School of aerospace, mechanical engineering*. The University of Sidney, Austrália January 2010.
17. Wang Chi y otros “Correlation betwen processing parameters and microestructure of electrospun poly (D,l-lactic acid) nanofibers National Cheng Kung University, Taiwan October 2009.

PREPARACIÓN DE FIBRAS ELECTROHILADAS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO)/COLÁGENO PARA APLICACIONES EN INGENIERÍA DE TEJIDOS

A. Ospina¹, A. Maciel¹, R. Vera-Graziano¹, E. Moreno¹, C. Piña¹, and R. Montiel²

¹*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, Distrito Federal, México—aorejarena@iim.unam.mx, macielal@unam.mx, graziano@unam.mx, eyleenmoreno@iim.unam.mx, mcpb@unam.mx; ²*Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa—luar@xanum.uam.mx**

Resumen – El poli (ácido láctico) (PLA) es uno de los polímeros biodegradables sintéticos más conocidos a nivel mundial. Es ampliamente utilizado en el área farmacéutica y en ingeniería de tejidos, debido a su biocompatibilidad, buenas propiedades mecánicas y biodegradabilidad a través de rutas naturales. Sin embargo presenta algunas desventajas como alta hidrofobicidad, lo cual resulta en una baja afinidad celular. A su vez no presenta grupos reactivos a través de la cadena para el acoplamiento covalente con moléculas bioactivas y, por ende, limita su aplicación en el campo de la ingeniería de tejidos. Por otra parte, los polímeros naturales como el colágeno tienen una alta bioactividad y la superficie de sus andamios es altamente hidrofílica lo cual beneficia la adhesión, crecimiento y proliferación celular, sin embargo tiene propiedades mecánicas muy bajas, lo cual no permite que resistan la compresión ejercida por los tejidos circundantes cuando son implantados. En este estudio se sintetizó un nuevo compuesto polimérico de poli (ácido láctico) modificado con anhídrido maléico y colágeno, el cual combina las ventajas de cada uno de ellos; buena resistencia mecánica y alta actividad celular. Seguidamente se fabricaron fibras de este compuesto polimérico mediante la técnica de electrohilado, con el fin de recrear la estructura de una matriz extracelular y formar un andamio adecuado para la formación de tejido. Las fibras compuestas de PLA modificado con AM y colágeno fueron caracterizadas con respecto a su estructura química por medio de espectroscopia infrarroja de transformada de fourier y, con respecto a su morfología, por medio de microscopía electrónica de barrido.

Introducción

La nueva era de la nanotecnología ha provocado un gran impacto dentro de la ciencia y la sociedad. Especialmente, durante los últimos años, los nanomateriales han tenido un gran desarrollo y auge en el campo de la biomedicina y la tecnología. Recientes estudios han desarrollado membranas a base de polímeros biomédicos con una estructura nanofibrosa, conocida como nanofibras mediante la técnica denominada electrohilado [1-2]. La técnica de electrohilado es un proceso por el cual una solución polimérica polarizable es sometida a un campo eléctrico para la generación de fibras a escala micro y nanométrica. Los avances en esta técnica son muy prometedores, ya que se pueden fabricar andamios celulares con una arquitectura similar a la matriz nativa extracelular, en términos de geometría, morfología o topografía. Esto es especialmente importante y constituye uno de los paradigmas fundamentales en el área de la ingeniería de tejidos [3-4]. Por tal motivo, aunque la técnica de electrohilado se ha venido desarrollando ampliamente, aún el electrohilado de nanofibras se encuentra en una fase de investigación prematura. Debido a esto se requieren de estudios más amplios y profundos sobre el electrohilado de nanofibras para promover sus aplicaciones biomédicas [5-6].

Uno de los elementos clave en la ingeniería de tejidos es el control del crecimiento, diferenciación y comportamiento de las células en los andamios biodegradables, lo que

facilita su organización dentro del tejido funcional. Por lo tanto, la selección, transformación y modificación de los materiales utilizados para la fabricación de andamios presenta etapas críticas hacia el éxito de la ingeniería de tejidos.

Los polímeros biodegradables naturales, como el colágeno, tienen ventajas de biocompatibilidad y bioactividad, mientras que los polímeros biodegradables sintéticos como el poli (ácido láctico) (PLA) permiten un control preciso sobre sus propiedades fisicoquímicas, como la tasa de degradación, la porosidad, la microestructura y sus propiedades mecánicas. Es por esto que muchas investigaciones se han encaminado a la búsqueda de un acoplamiento efectivo de estas dos clases de polímeros, para combinar las ventajas de cada uno de ellos[7-10].

Además, es conocido que las propiedades superficiales del poli (ácido láctico) no son ideales para el crecimiento celular, debido a que es relativamente hidrofóbico comparado con la naturaleza de la matriz extracelular. Por lo tanto, es incapaz de interactuar específicamente con células y, además, no posee ningún grupo funcional que pueda ser atacado por moléculas biológicamente activas. Por tal motivo, dado que el PLA posee excelentes propiedades mecánicas y degradativas y además es aprobado por la U.S. Food Drug Administration y otros organismos reguladores para su implantación en el ser humano, resulta entonces prometedor estudiar la modificación de la superficie del PLA, y así obtener una superficie funcional sin cambiar las propiedades del polímero. Es por ello que se han realizado diferentes trabajos en esta área, entre los cuales se destacan el tratamiento por plasma, la hidrólisis y la aminólisis[10-14]. En este estudio se realizó el injerto de anhídrido maleico a la cadena del PLA, para favorecer el acoplamiento del polímero con moléculas bioactivas. Seguidamente se generaron fibras del PLA modificado con anhídrido maléico y colágeno, mediante la técnica de electrohilado.

Sección Experimental

Materiales

Poli(ácido L-láctico) (PLA) comprado a Natureworks, colágeno (Col) tipo I extraído de tendón de bovino donado por el Laboratorio de Biomateriales del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, Anhídrido Maléico (AM) y Peróxido de Benzoilo (PBO) comprados a Sigma-Aldrich. Se emplearon los siguientes disolventes como se obtuvieron del proveedor: Diclorometano anhidro (DCM), tetrahidrofurano (THF) y dimetil sulfóxido (DMS) comprados a Sigma-Aldrich.

Modificación de Poli (ácido láctico) con Anhídrido Maléico (PLA-MA)

El injerto del AM a la cadena de PLA se llevó a cabo mediante una reacción por radicales libres. Se empleó PBO como iniciador. El PLA y el AM se mezclaron previamente en DCM y luego se adicionó 5% de PBO en relación a la cantidad de AM agregado. La mezcla se secó al vacío a temperatura ambiente, seguidamente se aumentó la temperatura a 100°C durante 6 horas en atmósfera de nitrógeno. El producto obtenido se disolvió en DCM y se precipitó con metanol para remover los residuos de anhídrido maléico. Finalmente se filtró y se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 horas.

Preparación de Fibras por Electrohilado

Se prepararon soluciones al 6% p/v de PLA-MA en THF/DMS (en una relación 5:4). Seguidamente se adicionó 0.6% en peso de colágeno tipo I (con respecto a la cantidad de PLA-MA). Con las soluciones obtenidas se fabricaron fibras por medio de la técnica de electrohilado. Los parámetros utilizados fueron los siguientes: Voltaje aplicado: 15kV; velocidad de inyección: 1mL/h; distancia colector-inyector: 35cm; Diámetro interno de la aguja: 0.4mm; colector: placa de cobre. Todos los experimentos se realizaron bajo condiciones ambientales. Las fibras colectadas fueron secadas a vacío durante 24 horas a temperatura ambiente para eliminar las trazas de solvente residual. La Figura 1 muestra el esquema del equipo de electrohilado utilizado.

Caracterización del Poli (ácido láctico) modificado con Anhídrido Maléico

El PLA-MA fue analizado por medio de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier por reflectancia total atenuada (ATR-FTIR, Thermo Scientific Nicolet 6700). Los espectros se obtuvieron en el intervalo de 4000-400 cm^{-1} . Mediante resonancia magnética nuclear de protón (^1H -RMN) se evidenció el injerto de anhídrido maléico en la estructura del poli (ácido láctico). 30mg de la muestra se disolvieron en cloroformo deuterado. La prueba se realizó a 400MHz con un equipo Bruker Avance III microbay. La calorimetría diferencial de barrido se llevó a cabo en un equipo DSC 2910 Instrument, a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Caracterización de las Fibras Electrohiladas

La morfología de las fibras electrohiladas fue observada mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido, en un microscopio Leica-Cambridge Stereoscan 440, equipado con filamento de tungsteno. Las muestras fueron previamente cubiertas con oro utilizando un sputter coating. El diámetro de las fibras fue medido a partir de las micrografías obtenidas. La composición química de las fibras fue determinada mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR, Thermo Scientific Nicolet 6700). Los espectros fueron realizados en el intervalo de 4000-400 cm^{-1} .

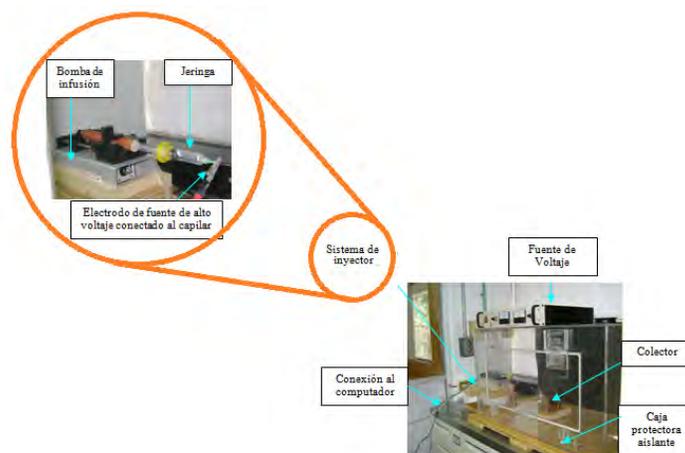
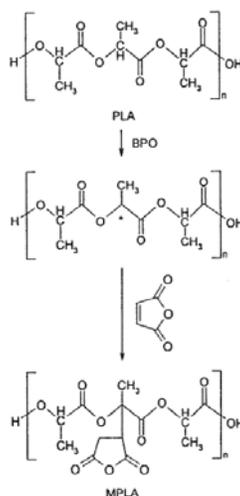


Figura 1. Equipo de electrohilado

Resultados y Discusión

Modificación de Poli (ácido láctico) con Anhídrido maléico

La ruta de síntesis que se llevó a cabo es la que se muestra en el siguiente esquema:



Esquema 1. Esquema de la reacción de injerto de AM en la cadena del PLA

La reacción se llevó a cabo a 100°C, la cual es menor que el punto de fusión del PLA, para asegurar una baja degradación del PLA durante la reacción. El producto de la reacción fue purificado para remover el AM que no reaccionó. La relación de anhídrido maléico utilizada fue del 10% w/w con respecto al PLA.

Caracterización del Poli (ácido láctico) modificado con Anhídrido Maléico

Espectroscopia de Infrarrojo

En la figura 2 se comparan los espectros de PLA y PLA-AM donde se puede observar un cambio en la banda del grupo carbonilo. El PLA muestra un solo pico en 1749 mientras que el PLA injertado con AM muestra dos picos; uno a 1749 y otro a 1755 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ en O=C-O-C=O). Esto indica que el anhídrido maleico fue injertado en la cadena del PLA.

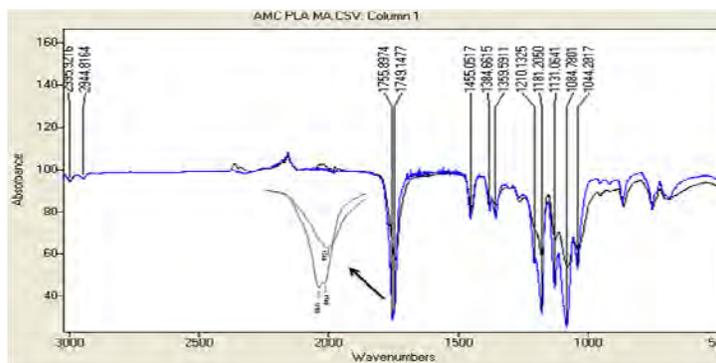


Figura 2. Espectro IR de PLA y PLA-AM

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

En el espectro de ¹H-RMN del PLA (Figura 3a) se pueden observar las siguientes señales: δ_{CH} = 5.22-5.31 ppm, δ_{CH₃} = 1.62-1.64 ppm. Si se compara este espectro con el obtenido para el MPLA (Figura 3b), se observa una nueva señal a δ = 3.56-3.57 ppm, correspondiente al protón del metileno, la cual se atribuye al anhídrido maléico, lo que confirma que el injerto fue realizado a la cadena del PLA.

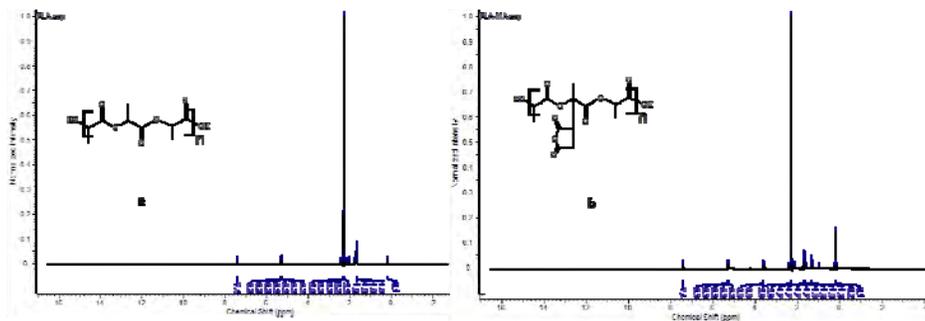


Figura 3. a) Espectro ¹H-RMN de PLA, a) Espectro ¹H-RMN de PLA-MA

Calorimetría Diferencial de Barrido

En la Figura 4 se pueden observar los termogramas tanto para el PLA como para el MPLA. Se pueden observar las temperaturas de fusión de 158.48°C para el PLA y 149.72°C para el MPLA. A 370.17 °C Y 337.59°C la temperatura de descomposición para el PLA y MPLA respectivamente. La disminución de la T_m y T_d se puede deber a que la flexibilidad de la estructura molecular del MPLA es mayor comparada con la del PLA.

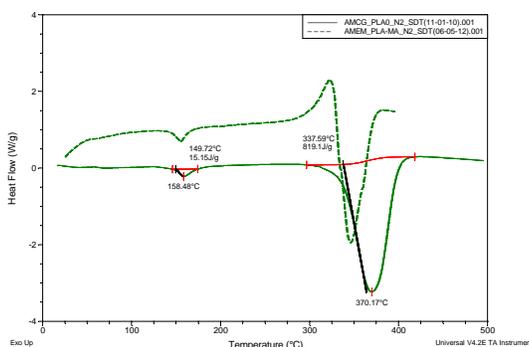


Figura 4. Termogramas de PLA y MPLA

Caracterización de las Fibras Electrohiladas

Microscopia Electrónica de Barrido

Las microfotografías obtenidas de las fibras electrohiladas de PLA-MA/Col se muestran en la Figura 4. Se pueden apreciar fibras en forma de cintas distribuidas al azar. Se observan dos

grupos de diámetros de las fibras; uno aproximadamente de una micra y el otro de tamaño aproximado a cuatro micras

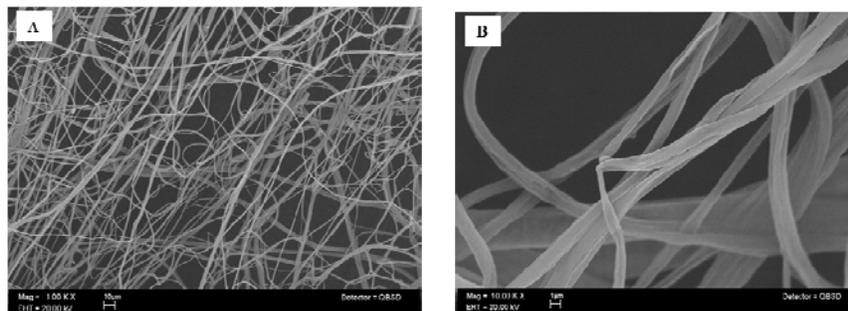


Figura 4. Micrografías de MEB (A) Fibra de PLA-MA/Col (1000 X), (B) Fibra de PLA-MA/Col (10000X)

Espectroscopia de Infrarrojo

En la Figura 5 se presentan los espectros del Colágeno Tipo I y de la Fibra de PLA-MA/Col. En el espectro para la fibra de PLA-MA/Col se observa la aparición de dos nuevas señales, la primera a 3400 cm^{-1} ($\nu_{\text{N-H}}$ en NH_2), la cual es característica de los grupos amino y la segunda a 1646 cm^{-1} ($\delta_{\text{N-H}}$ en $-\text{CONH}-$), la cual es característica de los grupos amida. Además se observa la desaparición de la doble señal del grupo carbonilo. De este resultado se puede inferir que pudo haber una reacción del grupo anhídrido de la cadena de PLA con los grupos amino del colágeno.

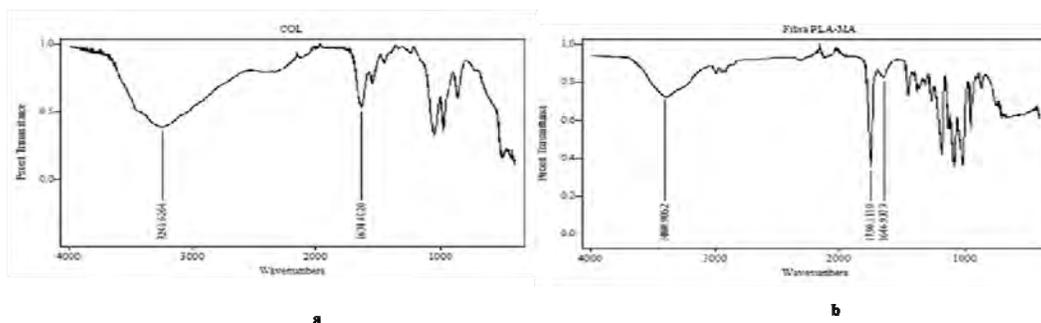


Figura 5. a) Espectro IR de Col, a) Espectro IR de Fibra de PLA-MA

Conclusiones

Es posible injertar anhídrido maléico a la cadena de PLA mediante una reacción por radicales libres, de acuerdo a los resultados de infrarrojo y resonancia magnética nuclear.

El Injerto de anhídrido maléico modifica las propiedades térmicas del PLA.

Se lograron obtener fibras de la solución de PLA-MA y colágeno en THF/DMSO.

Agradecimientos

Los autores agradecen al ICyTDF por el soporte financiero para la realización de este trabajo. A Karla Gómez Izárraga del laboratorio de Biomateriales del Instituto de Investigaciones en Materiales por la muestra de colágeno brindada. A E. Fregoso, Gerardo

Cedillo, Miguel Canseco, Omar Novelo por las pruebas de DSC, RMN, IR y MEB, respectivamente y a Erika Contreras por su apoyo en la adquisición de los solventes.

Referencias

1. Peter X. Ma, Biomimetic materials for tissue engineering, *Advanced Drug Delivery Reviews* 60 (2008) 184–198.
2. Heungsoo Shin, Seongbong Jo, Antonios G. Mikos, Biomimetic materials for tissue engineering, *Biomaterials* 24 (2003) 4353–4364.
3. G.García de Gregorio, E.López-Cabarcos, R.M. Castro, Study of poly(lactic-co-glycolic acid) interactions with collagen, *European Polymer Journal* 41 (2005) 2416–2421.
4. Guoping Chen, Takashi Ushida, Tetsuya Tateishi, Scaffold Design for Tissue Engineering, *Macromol. Biosci.* 2002, 2, 67-77.
5. Xiaoqiang Yang, Minglong Yuan, Wei Li, Gaoyong Zhang, Synthesis and Properties of Collagen/Polylactic Acid Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 94, 1670-1675 (2004).
6. V. Charulatha, A. Rajaram, Influence of different crosslinking treatments on the physical properties of collagen membranes, *Biomaterials* 24 (2003) 759–767.
7. Wolfgang Friess, Collagen – biomaterial for drug delivery, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 45 (1998) 113–136.
8. A.G.A. Coombes, E. Verderio, B. Shaw, X. Lib, M. Griffin, S. Downes, Biocomposites of non-crosslinked natural and synthetic polymers, *Biomaterials* 23 (2002) 2113–2118.
9. Kee Woei Ng, Jevon Louis, Barnabas Saey Tuan Ho, Hosur N Achuth, Jia Lu, Shabbir Moochhala, Thiam Chye Lim and Dietmar W Hutmacher, Characterization of a novel bioactive poly[(lactic acid)-*co*-(glycolic acid)] and collagen hybrid matrix for dermal regeneration, *Polym Int* 54:1449–1457 (2005).
10. Rahul M. Rasala, Amol V. Janorkar, Douglas E. Hirt, Poly(lactic acid) modifications, *Progress in Polymer Science* 35 (2010) 338–356.
11. Wei He, ZuWei Ma, Thomas Yong, Wee Eong Teo, Seeram Ramakrishna, Fabrication of collagen-coated biodegradable polymer nanofibers mesh and its potential for endothelial cells growth, *Biomaterials* 26 (2005) 7606–7615.
12. Yuan Lu Cui, Ai Di Qi, Wen Guang Liu, Xiang Hui Wang, Hong Wang, Dong Ming Ma, Kang De Yao, Biomimetic surface modification of poly(l-lactic acid) with chitosan and its effects on articular chondrocytes in vitro, *Biomaterials* 24 (2003) 3859–3868.
13. Tristan I. Croll, Andrea J. O'Connor, Geoffrey W. Stevens, and Justin J. Cooper-White, Controllable Surface Modification of Poly(lactic-co-glycolic acid) (PLGA) by Hydrolysis or Aminolysis I: Physical, Chemical, and Theoretical Aspects, *Biomacromolecules* 2004, 5, 463-473.
14. J.M. Goddard, J.H. Hotchkiss, Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds, *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 698–725.

CULTIVO DE CÉLULAS MUSCULARES SOBRE SUSTRATOS DE POLICAPROLACTONA SINTETIZADA POR PLASMA

Mario Ramírez-Baeza^{1,2}, Juan Morales¹, Ana D. Martínez-Farfán¹, Sandi Sánchez-Blancas¹, Raquel G. Vargas-Jiménez², Atlántida M. Raya-Rivera², Roberto Olayo¹

¹Departamento 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

En un reactor de polimerización por plasma, se prepararon sustratos de vidrio recubiertos con Policaprolactona (PCL) a 50 y 100W de potencia con un tiempo de síntesis de 60 minutos. Para poder sintetizar la PCL, se calentó el monómero de caprolactona a 60°C para vaporizarlo y acarrearlo a la cámara de reacción con una presión de 2.5×10^{-1} Torr. A los sustratos recubiertos con PCL se les realizó el cultivo de células de músculo liso. Se utilizó cultivo primario de células de músculo liso, para sembrar a razón de 12,000 células/cm², sobre 2 sustratos de cada grupo (grupo I 50W, grupo II 100W) y sobre una Caja de Petri comercial para cultivo celular como control. Después de 48 horas de cultivo, se observó que las células musculares proliferaron en monocapa formando fibras características del tipo celular, tanto en el control como en los sustratos recubiertos con PCL. En cada muestra, se realizó el conteo celular con una Cámara de Neubauer y se siguió un protocolo de MTT para cuantificar la viabilidad celular; dando resultados muy similares entre el control y los sustratos con PCL. De este estudio se puede concluir en este primer experimento, que la policaprolactona sintetizada por plasma forma un sustrato con características idóneas para el anclaje y proliferación de las células utilizadas; sin embargo, aún no se detecta una diferencia significativa para determinar cuál de los sustratos utilizados provee una mejor superficie de cultivo.

Introducción

La Policaprolactona (PCL) es un poliéster reabsorbible semi-cristalino que es biodegradado por medio de hidrólisis. Los productos de su degradación son metabolizados y secretados por el cuerpo humano, por lo que la PCL es un material ampliamente utilizado en aplicaciones médicas. Debido a su relativo largo tiempo de degradación, se ha usado para implantes *in vivo*, como sutura reabsorbible, en ingeniería de tejidos, como medio para la liberación controlada de medicamentos y como sustituto de injerto óseo [1].

Existen diferentes métodos para polimerizar la PCL, químicos, electroquímicos, electrohilado, y la polimerización por plasma. La polimerización por plasma, es un proceso que permite que un monómero sea depositado como una película delgada de manera uniforme sobre cualquier sustrato. Consiste en la formación de materiales poliméricos bajo la influencia de un gas parcialmente ionizado (plasma). El polímero se forma al introducir en una cámara de reacción al vacío, los reactivos en estado gaseoso e ionizarlos por la influencia de un campo electromagnético generado por la diferencia de potencial entre dos electrodos. Estas partículas ionizadas, al interactuar con la superficie de un material, la recubren modificando sus propiedades superficiales o depositando una película delgada [2].

El propósito del presente trabajo, es estudiar la posibilidad de recubrir sustratos con PCL sintetizada por plasma, de tal forma que se obtenga una superficie que sea útil para aplicaciones dentro de ingeniería de tejidos. Para esto, se cultivaron células de

músculo liso sobre una Caja de Petri como control, ya que es el material utilizado normalmente para realizar cultivos celulares; y sobre 2 muestras diferentes de vidrio recubierto con PCL sintetizada por plasma. Se estudió la citotoxicidad del material, esto es, si la PCL presenta una superficie de cultivo que ocasione alteraciones en la fisiología de las células de tal forma que represente un daño; además de observar si permite una proliferación celular en donde las células mantengan su morfología natural.

Experimental.

Metodología

Cultivo primario de células de músculo liso.

Se utilizó cultivo primario de células de músculo liso obtenidas a partir de una biopsia de tejido muscular de vagina, realizada en el año 2008 por la Dra. Atlántida Raya en el Hospital Infantil de México “Federico Gómez”. El tejido vaginal extraído se cortó con un bisturí hasta obtener trozos de aproximadamente 1 mm² y se colocaron en una Caja de Petri junto con 10 mL de medio de cultivo modificado DMEM (*Dubelcco's Modified Eagle Medium*, Gibco) para realizar una disgregación enzimática al agregar Colagena Tipo II con una concentración de 200 IU/ml e incubar por 24 horas a 37°C. Las células obtenidas se sembraron en cajas de cultivo con 10 mL de medio de cultivo DMEM, que fue previamente suplementado con 10% de suero fetal bovino, 100 IU/ml de penicilina, 100 µg/ml de estreptomina y 100 IU/ml de antimicótico (todos los reactivos Gibco), para enriquecer sus nutrientes y evitar cualquier tipo de contaminación en el cultivo. Las células se mantuvieron a 37°C en una incubadora con una atmósfera de 5% CO₂, hasta observar confluencia de las células formando una monocapa, indicando el momento de realizar sub-cultivos como técnica de proliferación celular para obtener un mayor número de células.

Para la realización del sub-cultivo, se lavó la monocapa celular con una solución salina tamponada, y se separaron de la placa de cultivo las células, al agregar tripsina-EDTA (*Ethylene-dinitrilo tetraacetic acid*) e incubar durante 5 min a 37°C. Pasado este tiempo, se añadió medio de cultivo completo para neutralizar la reacción digestiva de la tripsina. Después se centrifugaron las soluciones celulares obtenidas durante 10 min a 2000 rpm, para precipitar las células y poder eliminar por completo la tripsina y añadir medio de cultivo nuevo para re-suspenderlas. Se tomó 20 µL de la solución celular y se hizo una dilución 1:2 con Azul Tripán (Sigma-Aldrich) para teñir las células muertas y poder contar las células vivas utilizando una Cámara de Neubauer y así calcular la concentración celular que se tiene. Por último, se divide esta solución celular en varias cajas de cultivo agregando 10 mL del medio de cultivo DMEM suplementado e incubando a 37°C hasta obtener nuevamente confluencia celular en forma de monocapa.

Después de realizar 4 sub-cultivos consecutivos (pases), el cultivo primario se preservó en N₂ líquido hasta el momento de necesitar las células. Para congelar el lote celular, se centrifugan las soluciones celulares durante 10 min a 2000 rpm para

poder eliminar el medio de cultivo y re-suspender en la solución de congelación, que consiste en medio de cultivo modificado DMEM suplementado con 15% de suero fetal bovino y 7% de dimetil sulfóxido (DMSO) (Sigma-Aldrich). Se almacena 1 mL de la solución celular en cada criotubo y durante 72 horas se congela a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, para después preservarlos inmersos en N_2 líquido.

Síntesis de una película delgada de PCL

Para la síntesis por medio de plasma de PCL sobre los sustratos de vidrio se utilizó un reactor tubular de vidrio de 9cm de diámetro externo y una longitud de 25cm. El reactor está conectado a una fuente de radio frecuencia Dressler, RF de 13.5MHz, y a un sistema de vacío. Para llevar a cabo la reacción de polimerización el monómero de caprolactona se calentó a 60°C para vaporizarlo y arrastrarlo a la cámara de reacción con una presión de 2.5×10^{-1} Torr. Se prepararon 2 tipos diferentes de sustrato, a 50 y 100 W de potencia, ambos con un tiempo de síntesis de 60 minutos.

Sembrado celular sobre los sustratos experimentales

Del lote de células congeladas se tomó un criotubo y se descongeló por medio de agitación a $37\text{ }^{\circ}\text{C}$, esta operación tarda menos de 1 min. Después se colocó el contenido en una Caja de Petri y se agregó medio de cultivo a $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ de manera pausada hasta completar 10 mL; se incubó a $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 5% CO_2 . Después de 24 hr, se realizó cambio de medio de cultivo para eliminar el DMSO, que es citotóxico a temperatura ambiente. Las células se mantienen en cultivo hasta tener confluencia para tener la cantidad de células deseadas para experimentación.

Se realizó un conteo celular utilizando el reactivo Azul Tripán y se sembraron 12,000 células/ cm^2 en cada una de las muestras experimentales. Se utilizó un control (Caja de Petri), 2 muestras de sustrato de PCL obtenidos a 50W y 2 sustratos de PCL obtenidos a 100W.

Ensayo de proliferación y citotoxicidad

Después de 48 hr de cultivo, se tripsinizaron las células para poder realizar un conteo celular y cuantificar la concentración celular presente sobre cada sustrato de prueba. En el caso de los sustratos de PCL, se pasó cada uno a una Caja de Petri estéril y se aplicó 4 mL de tripsina para realizar un primer lavado de las células y quitar el medio de cultivo presente, después se repitió la maniobra para incubar las células durante 5 min a $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ y permitir se despegaran y suspendieran. Pasado este tiempo, se eliminó la tripsina y re-suspendieron las células en medio de cultivo fresco, dividiendo cada solución celular en 2 contenedores. Para realizar el conteo celular y cuantificar la proliferación, se hizo una dilución con 20 μL de cada solución celular y 20 μL de Azul Tripán, para después realizar un conteo de las células vivas en un microscopio óptico con ayuda de una Cámara de Neubauer. Para poder estudiar la citotoxicidad de cada sustrato, se realizó un ensayo con MTT que es un ensayo colorimétrico para medir la actividad mitocondrial de las células ya que metabolizan el reactivo MTT en formazán, que es de color púrpura. Para esto, se tomó 1 mL de cada solución celular y se centrifugó durante 10 min a 2000 rpm para desechar el sobrenadante. Las células fueron re-suspendidas en 1 mL de medio de cultivo (sin suero para evitar interferencia en el experimento) y se agregó 200 μL del reactivo MTT para después ser incubadas durante 4 hr a $37\text{ }^{\circ}\text{C}$. Posteriormente se agregó isopropanol para

solubilizar los cristales de formazán y medir la absorbancia de las muestras por duplicado, colocando 30 μL de cada muestra dentro del pozo de la placa para elisa y utilizando un lector de placas ELISA GENIOS a una longitud de onda de 595 nm.

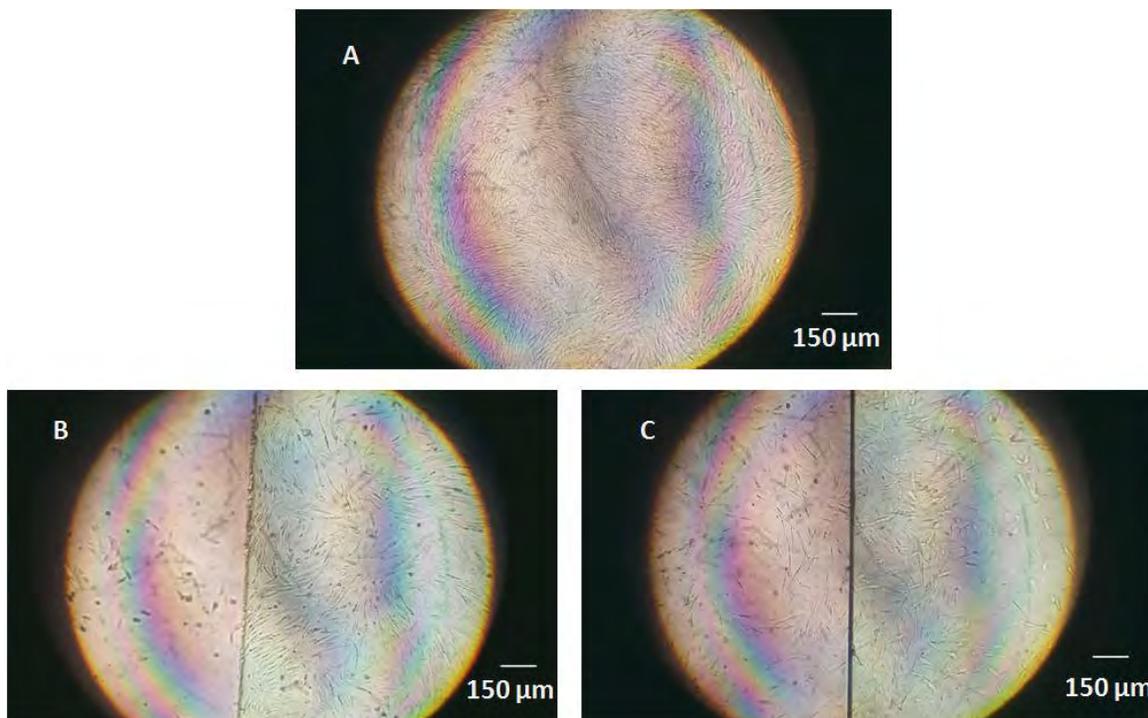


Figura 1. Fotografías de los cultivos de células musculares sobre: A) Caja de Petri, B) Sustrato de PCL sintetizado por plasma a 50W (zona derecha, zona izquierda caja Petri), C) Sustrato de PCL sintetizado por plasma a 100W (zona derecha, zona izquierda caja Petri). Obtenidas con ayuda de microscopio óptico con aumento 10X.

Resultados y Discusión

La figura 1 muestra fotografías de los cultivos celulares sobre cada tipo de sustrato de prueba. Se puede apreciar como después de 48 horas de cultivo, en todas las pruebas se tienen numerosas células que presentan su morfología característica, adheridas en forma de huso. Cabe mencionar, que las células al ser sembradas se anclan al sustrato presentando una morfología redonda; por lo que las imágenes muestran que las superficies tratadas con PCL son un sustrato “cómodo” para el crecimiento de este tipo celular. Al realizar el conteo celular (ver figura 2 gráfica izquierda) se ve que mientras el control tiene una concentración celular de 23,000 células/ cm^2 , en los cultivos sobre PCL sintetizado a 100W hay entre 22,666 y 16,000 células/ cm^2 , y en el sintetizado a 50W hay entre 29,333 y 18,666 células / cm^2 ; por lo tanto, se observa una proliferación celular entre el 33 y 144% sobre los sustratos con PCL y de 92% para el control, sin tener una diferencia significativa clara entre ellos. En la prueba de citotoxicidad, se calculó la absorbancia para el caso de medir la metabolización mitocondrial de MTT a formazán de 60,000 células de cada muestra experimental (ver tabla 1). En la figura 2 se grafican dichos resultados (gráfica derecha). Aquí se observa que los cultivos realizados sobre sustratos de

PCL tienen una buena viabilidad al relacionarse ésta con la medición de absorbancia de formazán.

Tabla 1. Cálculo del valor de absorbancia a 595 nm del formazán metabolizado por 60,000 células de cada muestra.

Muestra	Células/mL	Absorbancia a 595 nm del total de Células / mL	Absorbancia calculada de la actividad mitocondrial de 60,000 células *
Control	230,000	1.3394	0.28035
100W A	85,000	0.7241	0.44205
100W B	60,000	0.8818	0.81275
50W A	110,000	0.7802	0.35645
50W B	70,000	0.9876	0.77735

*NOTA: A estos valores ya se les restó la absorbancia a 595 nm obtenida para el reactivo MTT, que fue de: 0.06905.

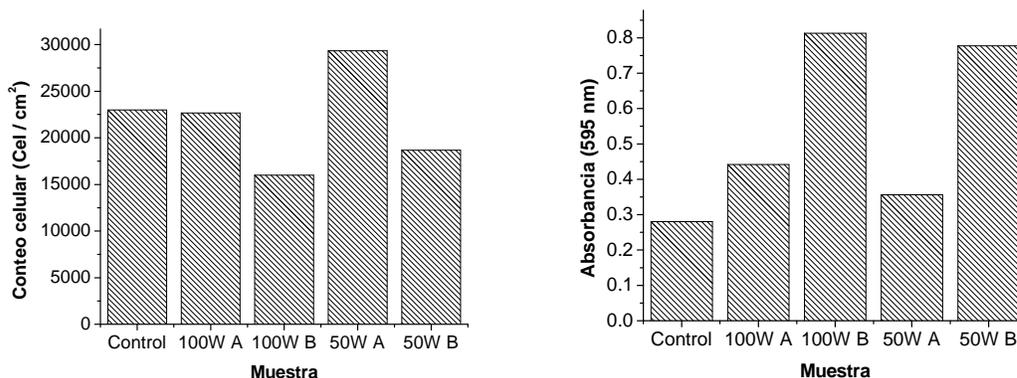


Figura 2. Izquierda: resultados de la concentración celular sobre los diferentes sustratos después de 48 hr de cultivo. Originalmente se sembraron 12,000 células/cm². Derecha: resultados de absorbancia a 595 nm, del ensayo de citotoxicidad con MTT; calculado para 60,000 células de cada muestra.

Conclusiones

Debido al reducido número de muestras experimentales, no se puede inferir que superficie de cultivo es mejor; sin embargo se puede resaltar que, los sustratos de PCL presentan una superficie biocompatible para el cultivo celular, al obtener una proliferación celular comparable a la de la muestra control, además de una alta viabilidad celular. Este polímero puede ser sintetizado por plasma y utilizado para recubrir diferentes materiales con la finalidad de darles una función determinada de biocompatibilidad, además de proporcionarles la característica de que tendrán una superficie con un relativo tiempo largo de biodegradabilidad.

Referencias

1. J. Tynan; P. Ward; G. Byrne; D. P. Dowling. Plasma Process. Polym. 2009, 6, S51–S56.
2. A. L. Álvarez Mejía; J. Morales Corona; H. Salgado Ceballos; R. Godínez Fernández. Tesis de Maestría en Ciencias, Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa, 2008.

POLIMERIZACIÓN ENZIMÁTICA POR APERTURA DE ANILLO DE LA ϵ -CAPROLACTONA EN PRESENCIA DE AMINAS ALIFÁTICAS COMO INICIADOR

K. A. Barrera-Rivera¹, A. Flores-Carreón², A. Marcos-Fernández³, A. Martínez-Richa^{1*}

¹Departamento de Química, ²Departamento de Biología, División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato, Noria alta s/n Guanajuato, Gto. 36050. Correo electrónico: *richa@quijote.ugto.mx
³Departamento de Química y Tecnología de Elastómeros, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), Juan de la Cierva No. 3, 28006 Madrid, España.

Resumen. En el presente trabajo se estudió en forma comparativa la cinética de polimerización enzimática por apertura de anillo (ROP) de la ϵ -caprolactona (CL) en presencia de aminas alifáticas como co-iniciadores. Se utilizó la lipasa de *Yarrowia lipolytica* (YLL) inmovilizada en resinas comerciales macroporosas Lewatit 1026, Lewatit K2629, amberlyst 15 y Dowex como biocatalizador. Paralelamente, se estudió la ROP catalizada por 2-etil-hexanoato de estaño y con la lipasa comercial N435. Las polimerizaciones se realizaron a 120 °C con una relación de 10 mmol CL/ 1 mmol amina a diferentes tiempos de reacción (2-24 h). En las cinéticas de polimerización de la CL con octilamina como iniciador se obtuvieron velocidades iniciales de 1.25, 1.30, 0.65, 0.24 y 0.06 h⁻¹, utilizando como catalizador YLL-1026, SnOct₂, YLL-amb15, YLL-dowex y YLL-K2629 respectivamente. Los pesos moleculares obtenidos se encuentran en el rango de 714-1800 g/mol.

Introducción

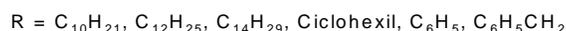
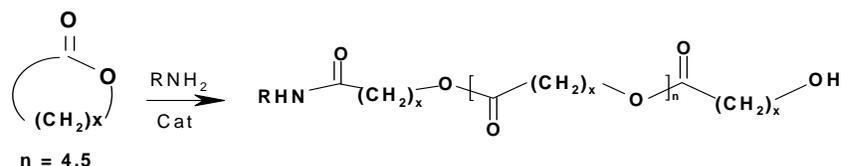
Se ha demostrado que la polimerización enzimática por apertura de anillo (ROP) es una eficiente herramienta para la síntesis de poliésteres funcionalizados y poliésteres bloque con bajos valores de polidispersidad.¹ Existen dos reportes en la literatura en los que se utiliza la lipasa B de *Candida antarctica* inmovilizada (N435) en la incorporación de aminas primarias a la cadena de poliéster de la ϵ -CL utilizando una combinación de procesos químico-enzimáticos²; por otra parte reportan la síntesis de poliésteres de (1,5-dioxepan-2-ona)³. Se ha demostrado que la lipasa de *Yarrowia lipolytica* es eficiente en la síntesis de poliésteres en presencia de solventes orgánicos^{4,5,8}, líquidos iónicos⁶, isosorbide⁷ y en la síntesis de polioles útiles para la síntesis de poliuretanos.⁹

En el presente trabajo se describe una ruta sintética de un solo paso mediante la polimerización enzimática por apertura de anillo de la ϵ -caprolactona en presencia de aminas.

Sección Experimental

ϵ -Caprolactona 99 % (Sigma-Aldrich) (secada sobre hidruro de calcio CaH₂ y destilada bajo presión reducida antes de utilizarse). Propilamina, butilamina, hexilamina, octilamina, decilamina, dodecilamina, tetradecilamina, bencilamina, 2-etil-hexanoato de estaño, N435 fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y utilizados sin previa purificación. La producción e inmovilización de la lipasa de *Yarrowia lipolytica* (YLL) se realizó utilizando los métodos

descritos anteriormente por Barrera *et al*^{4,5,7}. La reacción de polimerización fue efectuada en viales de vidrio de 6 mL sellados con tapa de silicón con teflón y aluminio. Estos fueron depositados en un baño de aceite controlado a 120 °C. La reacción se efectuó bajo atmósfera inerte. Los espectros en solución de RMN-¹H fueron obtenidos en equipo Varian Gemini 2000 a temperatura ambiente. Se utilizó cloroformo deuterado como disolvente (CDCl₃).



Esquema 1. Polimerización enzimática de lactonas en presencia de aminas.

Resultados y Discusión

Se realizaron experimentos para determinar el grado de conversión de la ε-CL mediante polimerización enzimática con lipasas inmovilizadas de *Y. lipolytica* (YLL), la lipasa comercial N435 en comparación con el SnOct₂. Se evaluó el efecto del tiempo de reacción y el tipo de amina a una temperatura de 120 °C. En las cinéticas de polimerización de la ε-CL con octilamina como iniciador se obtuvieron velocidades iniciales de 1.25, 1.30, 0.65, 0.24 y 0.06 h⁻¹, utilizando como catalizador YLL-1026, SnOct₂, YLL-amb15, YLL-dowex y YLL-K2629 respectivamente. Los pesos moleculares obtenidos se encuentran en el rango de 714-1800 g/mol. En la figura 1 se muestra la cinética de polimerización de la ε-CL en presencia de octilamina, se encontró que el 100% de conversión solo fue logrado cuando se utilizó el SnOct₂ y la lipasa de YLL-1026. En la tabla 1 se muestran los porcentajes de conversión, los pesos moleculares y el porcentaje de amina insertada en la cadena de policaprolactona.

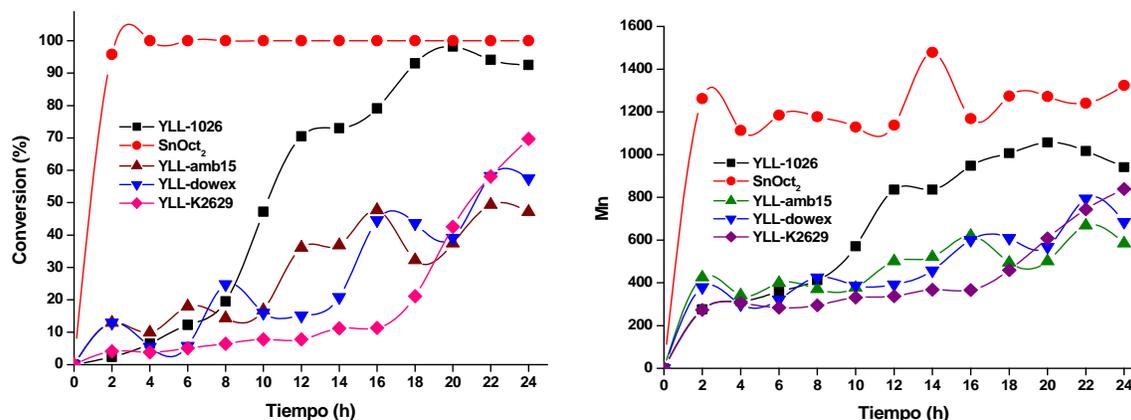


Figura 1. Efecto del tiempo de reacción sobre la conversión y el peso molecular en la polimerización de la ε-CL en presencia de octilamina. R= 10 mmol ε-CL/1 mmol amina/12 mg de lipasa inmovilizada y R= 10 mmol ε-CL/1 mmol amina/SnOct₂ al 1 % a 120°C.

Tabla 1. Poliésteres finales obtenidos por ROP enzimática con YLL inmovilizada en distintas matrices, N435 y SnOct₂ en presencia de octilamina a 120 °C y 24 h de reacción.

Catalizador	Conversión (%)	HAPCLOH (%)	PCLNH ₂ (%)	Mn (g/mol)
YLL-1026	100	18	82	1378
YLL-K2629	78	27	73	1040
YLL-amb15	83	27	73	1248
YLL-dowex	93	22	78	1080
N435	33	52	48	624
SnOct ₂	100	30	70	1746

En la figura 2 se muestran las cinéticas de polimerización en presencia de distintas aminas, se puede observar que solo se alcanza el 100% de conversión cuando se utiliza bencilamina como iniciador y la más baja conversión al utilizar tetradecilamina. Se observó un comportamiento similar en los porcentajes de conversión al utilizar bencilamina, hexilamina, octilamina y decilamina (85-100%). Los pesos moleculares obtenidos fueron muy similares para todas las minas utilizadas, sin embargo, cuando se utilizó la hexilamina el peso molecular fue disminuyendo, este comportamiento puede ser atribuido a una descomposición térmica del polímero o a una degradación por la enzima (YLL-1026). En la tabla 2 se presentan los pesos moleculares de los poliésteres funcionalizados con distintas aminas terminales.

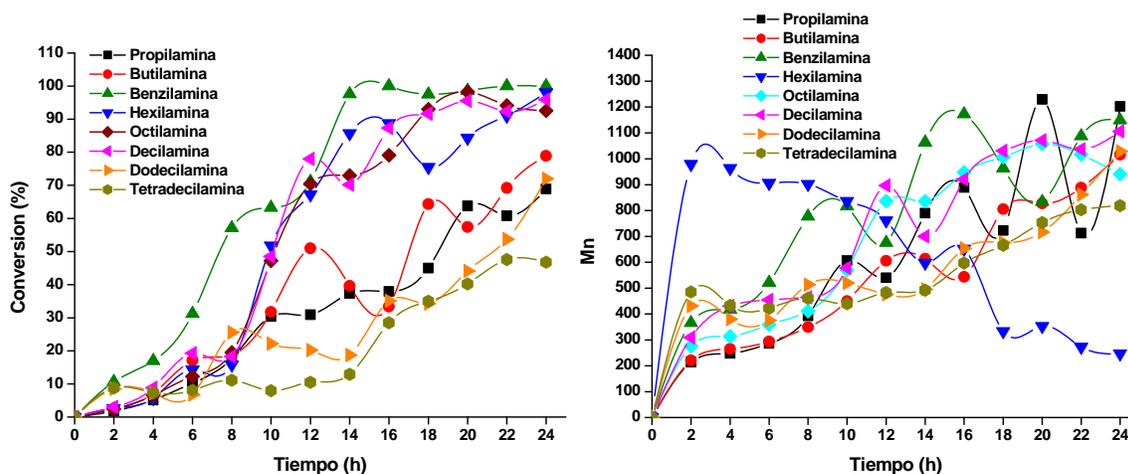


Figura 2. Efecto del tiempo de reacción sobre la conversión y el peso molecular en la polimerización de la ϵ -CL en presencia de aminas. R= 10 mmol ϵ -CL/1 mmol amina/12 mg de YLL-1026 a 120°C.

Tabla 2. Poliésteres finales obtenidos por ROP enzimática con YLL-1026 en presencia de aminas a 120 °C y 24 h de reacción.

Amina	Conversión (%)	HAPCLOH (%)	PCLNH₂ (%)	Mn (g/mol)
Butilamina	100	20	80	1512
Hexilamina	98	13	87	1491
Bencilamina	100	21	79	1630
Propilamina	97	25	75	1570
Octilamina	100	18	82	1378
Decilamina	100	18	82	1410
Dodecilamina	100	17	83	1396
Tetradecilamina	100	15	85	1462

Conclusiones

Se logró obtener satisfactoriamente en una reacción enzimática de un solo paso la inserción de aminas primarias alifáticas y aromáticas a la cadena de poli(ϵ -caprolactona). Se demostró que la lipasa de *Yarrowia lipolytica* es mas eficiente en la polimerización que la lipasa comercial N435.

Referencias

1. R.K. Srivastava; A.C. Albertsson; *Macromolecules*, **2006**, 39, 46.
2. M. Marzorati; K. Hult; S. Riva; B. Danieli; *Adv. Synth. Catal.*, **2007**, 349, 1963.
3. M. Marzorati; C. Navarra; R. Mendichi; S. Riva; B. Danieli; *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **2008**, 52-53, 158.
4. K. A. Barrera-Rivera; A. Flores-Carreón; A. Martínez-Richa, *Polymer Preprints*, **2006**, 47(2), 277.
5. K. A. Barrera-Rivera; A. Flores-Carreón; A. Martínez-Richa, *Journal of Applied Polymer Science*, **2008**, 109(2), 708.
6. K. A. Barrera-Rivera; A. Marcos-Fernández; R. Vera-Graziano; A. Martínez-Richa, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2009**, 47, 5792.
7. K. A. Barrera-Rivera; A. Martínez-Richa, *Macromolecular symposia*, **2009**, 283-284, 144.
8. G. Sandoval, I. Rivera, K. A. Barrera-Rivera, A. Martínez-Richa, *Macromolecular symposia*, **2010**, 289 (1), 135.
9. K. A. Barrera-Rivera; A. Marcos-Fernández; A. Martínez-Richa in *Green Polymer Chemistry: Biocatalysis and Biomaterials*. H. N. Cheng; R. A. Gross; *ACS Symposium Series*, Washington D.C., **2010**, Chapter 16, Vol. 1043, 227–235.

"203" POLIMERIZACIÓN ENZIMÁTICA DE LA δ -VALEROLACTONA (δ -VL) EN PRESENCIA DE AMINAS.

Karla A Barrera-Rivera, fionita@quijote.ugto.mx, Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato, Noria alta s/n Guanajuato, Gto. 36050, Mexico; Ivan Horacio Piña Torres, linker_scy@hotmail.com, Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato, Noria alta s/n Guanajuato, Gto. 36050; Antonio Martínez-Richa, richa@quijote.ugto.mx, Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato, Noria alta s/n Guanajuato, Gto. 36050.

En este trabajo se presenta la síntesis de polímeros biodegradables, obtenidos mediante polimerización por apertura de anillo de la δ -valerolactona (δ -VL) a 120°C. Las polimerizaciones se efectuaron en la presencia de 14 diferentes aminas. Se utilizaron lipasas de *Yarrowia lipolytica* (YLL) inmovilizada en soportes comerciales (Lewatit VPOC-1026 y amberlyst15), y 2-etilhexanoato de estaño como catalizadores. Se hicieron estudios cinéticos comparativos, y los resultados se analizaron en base al peso molecular final del polímero y la velocidad de reacción. El análisis estructural del polímero (PVLNH₂) se efectuó mediante RMN de ¹H y ¹³C y espectroscopía infrarroja, y mediante estas técnicas se pudieron determinar los grupos funcionales presentes en el polímero, así como las diferencias existentes en las muestras sin cristalizar y las muestras cristalizadas. Con los datos de RMN de ¹H se calcularon los pesos moleculares con las distintas aminas además de su % de conversión. En los espectros de RMN de ¹³C se identificaron los distintos tipos de carbonos presentes en el polímero. Se obtuvieron pesos moleculares que se encuentran en un rango de 618.06 a 2481.64, siendo los porcentajes de conversión entre 33.87% y 60.38%.

MODIFICACIÓN ENZIMÁTICA DE QUITOSANO. PROPIEDADES ANTIOXIDANTES Y ANTIMICROBIANAS.

E. Torres¹, E. J. Cabrera¹, M. Castañeda², V. Marín²

¹ Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Centro de Química-ICUAP. Edificio 103G Ciudad Universitaria. eduardo.torres@icbuap.buap.mx. ² Centro de Microbiología-ICUAP; micasta@siu.buap.mx; vimalex7@gmail.com;

En este trabajo se modificó enzimáticamente al quitosano con diferentes flavonoides con el propósito de producir un biopolímero con actividades antioxidantes y antimicrobianas mejoradas. Se utilizaron como flavonoides a la rutina, quercetina, hesperidina, narangina y crisina; como enzima a la lacasa de *Corioloopsis Gallica*. La unión covalente entre el quitosano y el flavonoides fue confirmada por FTIR y RMN de sólidos. La posterior caracterización del quitosano modificado con quercetina mostró un biopolímero con mejores propiedades antioxidantes hacia el radical DPPH; y antimicrobianas hacia diferentes microorganismos de interés clínico y agrícola.

Introducción (Times New Roman 12, negritas)

El quitosano, poli((1→4)-2-amino-2-deoxi-β-D-glucosa), es un producto de la desacetilización de la quitina, siendo el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza, después de la celulosa. El quitosano ha recibido una gran atención por sus aplicaciones comerciales en diferentes áreas como la biomédica, alimenticia y en la industria de polímeros dada sus características de biodegradabilidad, biocompatibilidad y actividades antimicrobianas, antiinflamatorias, antitumorales, y antioxidantes. Adicionalmente, el quitosano ha sido empleado para el tratamiento de aguas para remover metales y fenoles [1-3].

El quitosano posee un gran número de grupos hidroxilos y aminos, los cuales son grupos funcionales estratégicos en la síntesis orgánica dado que provee de varias posibilidades para su derivatización. En la literatura se ha reportado la modificación química del quitosano con diversos compuestos reactivos, produciendo polímeros con nuevas o mejores propiedades fisicoquímicas, tales como una mayor hidrofobicidad, mayor solubilidad en agua o disolvente orgánico, fotosensibilidad y mejores propiedades antimicrobianas [4-7].

La modificación enzimática del quitosano también ha sido reportada en la literatura [8-11]. Por ejemplo, se modificó con amilosa, a través de la polimerización de la glucosa 1-fosfato mediante una fosforilasa en el grupo amino previamente modificado con maltoheptosa. Utilizando enzimas oxidativas, el quitosano fue modificado con derivados de fenol que le confirieron una mayor hidrofobicidad y viscosidad [8,12].

En esta contribución, se ensayó la oxidación de varios flavonoides con la enzima lacasa en presencia de quitosano. Los flavonoides oxidados producen quinonas reactivas que atacan nucleofilicamente al amino del quitosano, produciendo una base de schiff o aducto de Michael. Dado que los flavonoides poseen características antimicrobianas y antioxidantes

de manera natural, nuestra hipótesis es que el anclaje del flavonoide en la cadena del quitosano mejorará sus propiedades antimicrobianas y antioxidantes.

Sección Experimental

Modificación enzimática del quitosano. Para modificar al quitosano con los flavonoides se colocaron en el medio de reacción 100 mg/L del flavonoide, 5 gr/L de quitosano, 1 nmol de lacasa, todo en amortiguador de acetatos pH 4, a 25 °C con agitación constante. La reacción se llevo a cabo por 12 horas. Al final del tiempo de reacción, se incrementó el pH a 9 con la adición de NaOH para precipitar al quitosano. Se lavó exhaustivamente con una solución 50:50 agua isopropanol.

Actividad antioxidante. Se determinó usando el ensayo de DPPH de acuerdo a la reportado en la literatura [referencias]. Para el primero, 40 μ M del radical difenilpicrilhidrazil (DPPH) se colocaron en una cuveta conteniendo diferentes concentraciones de quitosano, 50% metanol, 1% ácido acético en un volumen total de 4 mL. El cambio en absorbancia fue medido a 515 nm después de 1 hr de incubación a temperatura ambiente. La actividad antioxidante fue calculada de acuerdo a la fórmula:

$$\text{Actividad antioxidante: } (A_0 - A_1) / A_0 \times 100 [\%]$$

donde A_0 es la absorbancia de la muestra a tiempo cero y A_1 es la medida a una hora de incubación.

Para la detección de la actividad antimicrobiana del quitosano natural y modificado se seleccionaron algunos microorganismos -patógenos para humanos y otros fitopatógenos- como *Pseudomonas aeruginosa* PAO1T, *Staphylococcus aureus* ATTC 29789T, *Klebsiella planticola* ATCC 33531T, *Ustilago maydis* 521 T, *Candida albicans* ATCC 10231T, *Pantoea ananatis* LMG 2665T y *Escherichia coli* 62348-69 creciéndolas en caldo TESMA (Compuesto por glucosa y manitol como fuentes de carbono, extracto de levadura como fuente de nitrógeno) y en caldo Luria-Bertani (LB) durante 24 h a 30° C /150 rpm.

Para cuantificar las poblaciones microbianas, el preinóculo de cada cepa se realizó en medio líquido TESMA un día antes para después lavar las células con MgSO₄.7H₂O (10 mM) seguido del ajuste poblacional a una densidad óptica de 0.05 a 450 nm. Se ensayaron tres tratamientos: 1) Inoculación de cepas tipo con solución quitosano, 2) inoculación de cepas tipo con solución quercetina y, 3) inoculación de cepas tipo con solución de Ac. Acético (0.25%). La inoculación de solamente las cepas tipo fueron consideradas como control negativo. Las cepas tipo se inocularon en tubos de ensayo con 4 ml de caldo TESMA y LB dependiendo el tratamiento y se incubaron a 30°C/150 rpm por 21 horas. Por último, se realizó la cuenta de las poblaciones microbianas en medio TESMA y LB realizando diluciones seriales usando el método “drop-plate” [13, 14]

Resultados y Discusión

Oxidación de flavonoides. Con excepción de la crisina, los flavonoides restantes fueron fácilmente oxidados por la lacasa de *Coriopsis gallica*. De estos, la quercetina fue la que con mayor velocidad de reacción se transformó a su respectiva quinona, reflejada por un color café oscuro. Con tan sólo 5 minutos de reacción la quercetina fue completamente oxidada, mientras que la oxidación naringina, rutina y hesperidina requirió de más de 12 horas para llevarse a cabo completamente. Por esta razón, se decidió continuar los trabajos únicamente con la quercetina para modificar al quitosano. La figura 1 muestra el espectro de absorción electrónica del quitosano antes y después de ser sometido a la reacción de modificación con quercetina. Como puede observarse, aparece una banda de absorción en el quitosano modificado alrededor de los 290 nm, indicativo de la presencia del flavonoide en la cadena polimérica del quitosano. Las pruebas realizadas por FTIR y RMN confirmaron el hecho de la unión covalente entre el quitosano y la quercetina oxidada (datos no mostrados).

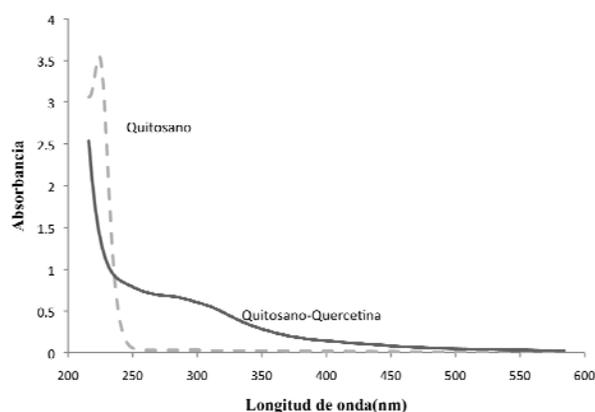


Figura 1. Espectro UV-vis del quitosano natural y el quitosano modificado con quercetina. Las condiciones de reacción están descritas en la sección experimental.

Capacidad Antioxidante. EL radical DPPH es ampliamente utilizado como modelo para medir la capacidad de otras moléculas de donar de electrones o de ser secuestradores de radicales libres [15, 16]. Ha sido usado también para cuantificar compuestos antioxidantes en sistemas biológicos complejos [17]. Basados en la metodología reportada, determinamos la capacidad antioxidante del quitosano natural y el modificado con quercetina. En la figura 2 se muestran los resultados obtenidos. Primero, el quitosano muestra una actividad antioxidante natural a partir de 2.5 mg/mL, mientras que en el quitosano modificado esta actividad se muestra a partir 1.25 mg/mL. A una concentración de 5 mg/mL el quitosano natural alcanza a reducir el 60% de DPPH presente, mientras que el quitosano modificado alcanza el 80% desde una concentración de 3.75 mg/mL. Adicionalmente, la velocidad de reducción del DPPH es mayor para el quitosano modificado que el no modificado. A una concentración de 0.25 mg/mL para ambos, el quitosano modificado reduce el 50% del DPPH en diez minutos, mientras que el quitosano natural reduce el 20% del mismo radical en 50 minutos; es decir, el polímero quitosano-quercetina es más eficiente como compuesto antioxidante que el quitosano natural.

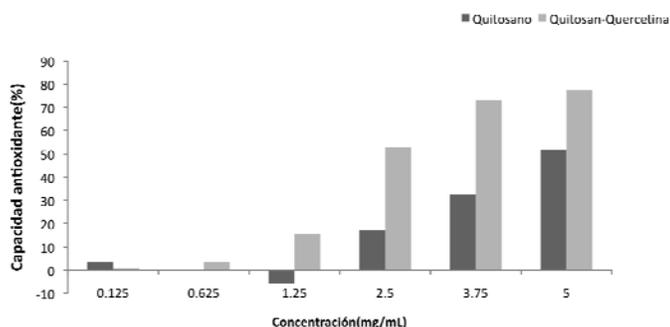


Figura 2. Capacidad antioxidante del quitosano natural y modificado en la reducción del radical DPPH. Las condiciones de ensayo están descritas en la sección experimental

Actividad antimicrobiana. Al cuantificar la población microbiana, las cepas bacterianas y hongos fueron notoriamente inhibidas por la presencia del conjugado quitosano-quercetina, a pesar de que ambos polímeros se encontraban en baja concentración (2.5 mg/ml) (figura 3). La inhibición alcanzó hasta 7 órdenes de magnitud a 21 hrs de incubación. Para el quitosano sin modificar, sólo dos cepas, *E. coli* y *S. aureus* fueron inhibidas, hasta en 3 órdenes de magnitud.

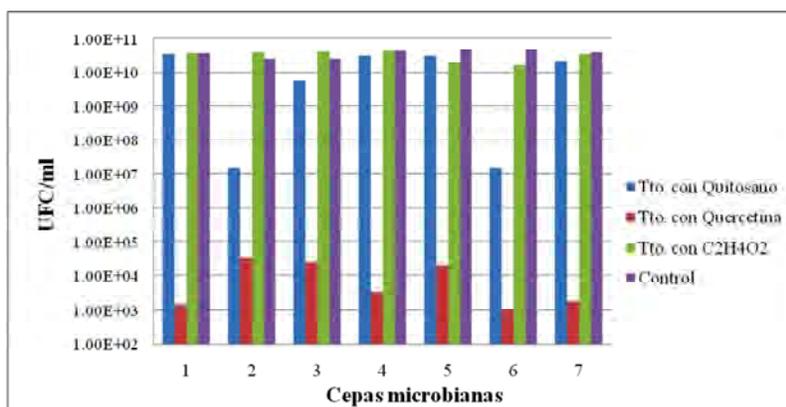


Fig. 3 Actividad antimicrobiana por la presencia de quitosano, quitosano-quercetina y ácido acético en medio TESMA y LB líquido después de 21 h de incubación (30 °C/150rpm). Cepas microbianas: 1, *Candida albicans* ATCC 10231T; 2, *Escherichia coli* 62348-69; 3, *Klebsiella planticola* ATCC 33531T; 4, *Pantoea ananatis* LMG 2665T; 5, *Pseudomonas aeruginosa* PAO1T; 6, *Staphylococcus aureus* ATTC 29789T y 7, *Ustilago maydis* 521 T. Los ensayos se realizaron por triplicado.

Conclusiones

Se modificó exitosamente al quitosano con quercetina empleando lacasa como biocatalizador oxidativo. La modificación mejora importantemente su actividad antioxidante contra DPPH y su actividad antimicrobiana contra 7 cepas de importancia clínica y agrícola.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por el financiamiento otorgado.

Referencias (Times New Roman 12, negritas)

- [1] K. Ikehata, J.A. Nicell, *Biotechnol. Prog.* 2000, 16, 533
- [2] M. Wagner, J.A. Nicell, *Water Sci. Technol.* 2001, 43, 253
- [3] M. Tabakci, M. Yilmaz, *Bioresour. Technol.* 2008, 99, 6642
- [4] V. Tangpasuthadol, N. Pongchaisirikul, V.P. Hoven, *Carbohydr. Res.* 2003, 338, 937-942.
- [5] M.K. Jang, J.W. Nah, *Bull. Korean Chem. Soc.* 2003, 24, 1303
- [6] Kim, C.H., J.W. Choi, H.J. Chun, K.S. Choi, *Polym. Bull.* 38 (1997) 387-393.
- [7] M. Nowakowska, M. Lukasz, K. Szczubialka, *Biomacromolecules* 2008, 9, 1631-1636.
- [8] T. Chen, G. Kumar, M.T. Harris, P.J. Smith, G.F. Payne, *Biotechnol. Bioeng.* 2000, 70, 564
- [9] L. Vachoud, T. Chen, G.F. Payne, R. Vazquez-Duhalt, *Enzyme Microb. Technol.* 2001, 29, 380
- [10] A.C. Chao, S.S. Shyu, Y.C. Lin, F.L. Mi, *Bioresour. Technol.* 2004, 91, 157
- [11] Y. Kaneko, S. Matsuda, J. Kadokawa, *Biomacromolecules* 2007, 8, 3959
- [12] L.Q. Wu, H.D. Embree, B.M. Balgley, P.J. Smith, G.F. Payne, *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 3446.
- [13] B. Herigstad, M. Hamilton, Heersink. *J. Microbiol. Methods.* 2001, 44, 121
- [14] H.J. Hoben, P. Somasegaran *Appl. Environ. Microbiol.* 1983, 44, 1246.
- [15] M.S. Blois, *Nature* 1958, 181, 1199
- [16] K. Shimada, K. Fujikawa, K. Yahara, T. Nakamura, *J. Agric. Food Chem.* 1992, 40, 945
- [17] P.K. Wilmsen, D.S. Spada, M. Salvador, *J. Agric. Food Chem.* 2005, 53, 4757

"217" POLIMERIZACIÓN ENZIMÁTICA POR APERTURA DE ANILLO DE LA δ -DECANOLACTONA Y DE LA β -BUTIROLACTONA.

Karla A. Barrera-Rivera, fionita@quijote.ugto.mx, Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato, Noria alta s/n Guanajuato, Gto. 36050, Mexico; Julio César Vega Morales, julio_cesarv2@hotmail.com, Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato, Noria alta s/n Guanajuato, Gto. 36050; Arturo Flores-Carreón, floresca@quijote.ugto.mx, Departamento de Biología, División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato, Noria alta s/n Guanajuato, Gto. 36050; Antonio Martínez-Richa, richa@quijote.ugto.mx, Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato, Noria alta s/n Guanajuato, Gto. 36050.

En este trabajo se estudió la cinética de polimerización enzimática por apertura de anillo (ROP) de la δ -decanolactona y la β -butirolactona utilizando la lipasa inmovilizada de *Yarrowia lipolytica* (YLL) a temperaturas de 70, 80, 90, 100 y 120 °C. Se utilizó una relación de 1 mmol de δ -decanolactona o β -butirolactona y 12 mg de YLL. En la polimerización de la δ -decanolactona se obtuvieron valores de velocidades iniciales de 3.05×10^{-3} , 0.17×10^{-3} , 1.50×10^{-3} , 0.74×10^{-3} y $3.5 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ a 70, 80, 90, 100 y 120°C y pesos moleculares en el rango de 1428- 9510 g/mol. Para la β -butirolactona se obtuvieron velocidades iniciales de 0.11×10^{-3} , 0.26×10^{-3} , 0.18×10^{-3} , 0.11×10^{-3} y 0.73×10^{-4} a 70, 80, 90, 100 y 120°C y pesos moleculares en el rango de 282- 2724 g/mol.

LIBERACIÓN DE PARACETAMOL EMPLEANDO HIDROGELES DE HPC/PAAM Y HEC/PAAM

C.A. Castillo-Miranda¹, A.B. Morales-Cepeda¹, N.P. Díaz Zavala¹, J.A. González Sánchez², O. Vasilievna Kharissova³

¹División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Juventino Rosas y Jesús Urueta, S/N, Col. Los Mangos, Ciudad Madero, Tamaulipas, México, C. P. 89440 – acepeda71@yahoo.com,

²Departamento de Ciencias Básicas del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero –caja6877@hotmail.com, ³Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

En este trabajo se emplearon dos hidrogeles: hidroxietilcelulosa-poliacrilamida (HEC/PAAm) y hidroxipropilcelulosa-poliacrilamida (HPC/PAAm), los cuales se sintetizaron y caracterizaron por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), con la cual fue comprobada la presencia de los principales grupos funcionales de cada polímero. Se estudió el hinchamiento de los hidrogeles obtenidos en agua desionizada así como en solución con el fármaco, del cual se aprecia que los hidrogeles de HPC/PAAm absorben más rápido y mayor cantidad de solución. Se incorporó el paracetamol por dos métodos, en el primero el fármaco se adicionó durante la síntesis del hidrogel y en el segundo la carga del fármaco se realizó por hinchamiento de los hidrogeles sintetizados en una solución con fármaco, lo cual se estudió gravimétricamente, se aprecia mejores resultados por el método de hinchamiento. Una vez incorporado el paracetamol se caracterizaron por FTIR para comprobar la incorporación en los hidrogeles empleados. Se realizó la liberación del paracetamol a pH 7 y a tres temperaturas: 35, 37 y 39° C, para lo cual se empleó espectroscopia de UV-visible, de lo cual se aprecian mejores resultados a temperaturas más altas y que los hidrogeles de HEC/PAAm liberan más lentamente por completo el fármaco.

Introducción

Debido al desarrollo de nuevos fármacos, algunos manipulados genéticamente, ha surgido la necesidad de desarrollar nuevos sistemas de trasportes de fármacos que permitan liberar la cantidad adecuada del principio activo, en el momento adecuado y sobre sitios específicos dentro del organismo. En la actualidad, los hidrogeles han despertado gran interés científico y han sido ampliamente estudiados para dicha necesidad. Los hidrogeles son cadenas de polímero de origen natural o sintético unidas o entrecruzadas a través de enlaces covalentes y no covalentes, adquiriendo la forma de una red tridimensional capaz de absorber gran cantidad de líquidos a través del hinchamiento de su estructura, permaneciendo insoluble y sin perder su forma original [1,2]; es decir que son sistemas que pueden almacenar en su interior moléculas de bajo peso molecular. En estado seco son sólidos duros y se les conoce como xerogeles, pero cuando entran en contacto con un medio acuoso se hinchan hasta alcanzar un equilibrio fisicoquímico, convirtiéndose en sólidos elásticos o blandos conocidos como hidrogeles. Una de las principales características de los hidrogeles, es el carácter hidrofílico que presentan, el cual se debe a la presencia de grupos solubles en agua como –OH, –COOH, –CONH₂, –CONR, –SO₃H en la matriz polimérica con una baja densidad de entrecruzamiento. Los hidrogeles son materiales biocompatibles, ya que ellos presentan una consistencia elástica debido principalmente al gran contenido de agua que pueden retener en su estructura con una baja tensión superficial, reduciendo así la

irritación producida por fricción de los tejidos con los que entran en contacto [3,4], así como también disminuyendo la adsorción y desnaturalización de proteínas. Además, los hidrogeles no presentan en la mayoría de los casos formación de coágulos cuando entra en contacto con la sangre. Diferentes estudios tanto in vitro [5], como in vivo [6] han demostrado que los hidrogeles sintéticos a partir de acrilamida presentan una buena biocompatibilidad al no observarse necrosis ni infección del tejido.

Los hidrogeles representan un importante grupo de biomateriales y son considerados sistemas inteligentes, ya que tienen una respuesta de hinchamiento selectiva dependiendo de las condiciones del medio como pH, temperatura, fuerza iónica, campo eléctrico y magnético, etc [7, 8]. Por lo tanto es posible realizar la liberación de diferentes principios activos hacia sitios específicos del organismo (por ejemplo en el pH característico del tracto gastrointestinal) y además se caracterizan por realizar una liberación de forma controlada en periodos de tiempo prolongados.

Para lograr una respuesta selectiva al medio se han sintetizado hidrogeles a partir de diferentes homopolímeros y copolímeros, teniendo una mayor aplicabilidad los últimos, ya que se combinan monómeros que proporcionen buenas propiedades mecánicas como la acrilamida, junto con otros monómeros que le den un carácter hidrofílico al material, así como también una respuesta selectiva a las condiciones del medio.

Hasta el momento los hidrogeles han sido estudiados para numerosas aplicaciones biomédicas, y se han empleado para inmovilizar, encapsular y liberar de manera controlada antibióticos, anticoagulantes, anticonceptivos, entre otros, como también, nuevos fármacos producto de la revolución biotecnológica, como proteínas, péptidos y hormonas, que pueden ser fácilmente degradados si se administran de forma tradicional (cápsulas, tabletas, entre otros) [9, 10], el presente trabajo se utilizan hidrogeles de hidroxipropilcelulosa ó hidroxietilcelulosa y acrilamida y se estudia el hinchamiento, la incorporación y la liberación de paracetamol.

Sección Experimental

Esta sección consta de cuatro etapas: estudio de hinchamiento, síntesis de los microgeles, incorporación y liberación del fármaco.

1. Estudio de hinchamiento

El estudio de hinchamiento se llevó a cabo sumergiendo las muestras secas de polímeros (xerogel), previamente pesadas en agua desionizada y colocadas en un baño de calentamiento a temperatura ambiente. A diferentes tiempos se extrajeron de la solución y se pesaron. El porcentaje de hinchamiento (% W_c), a cada tiempo fue calculado con la siguiente ecuación:

$$\% W_c = \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

Donde W_d es el peso del hidrogel seco, mientras W_s es el peso del hidrogel húmedo. Debido a la utilización de estos hidrogeles para liberación de fármacos, también se determinó el porcentaje de hinchamiento en solución de paracetamol.

2. Síntesis de las películas de HPC/PAAm e HEC/PAAm [11].

Se sintetizaron películas de HPC/PAAm en relación de 25/75. La reacción se llevó a cabo en un matraz de cuatro bocas con un medio de control de temperatura y atmósfera inerte a 40° C. La solución consistió de 90% de agua desionizada y 10% de reactivos en la cantidad deseada. El tiempo de reacción es de 60 minutos, una vez terminada, se vierte la solución

en una caja petri y se deja secar en reposo a 40° C a vacío durante 72 horas. La película se enjuaga con agua desionizada y se deja secar, para finalmente pesarla. La síntesis de las películas de HEC/PAAm es similar a la descrita anteriormente, solo que la solución consistió de 95% de agua desionizada y 5% de reactivos en la cantidad deseada..

3. Incorporación de paracetamol en los microgeles.

La incorporación del paracetamol a los microgeles se realizó por dos métodos: por hinchamiento de los microgeles en una solución con fármaco y por adición del fármaco en la síntesis [12]. En el primero se prepara una solución de fármaco conteniendo 100 mg/mL de solución, primero el fármaco se agrega la cantidad necesaria de agua desionizada, se agitó magnéticamente por 10 minutos; se cortó cuadrillos de los hidrogel secos (xerogel) de aproximadamente 1 cm², se pesó y se midió su espesor. A cada gel se le agregó 3 mL de la solución de fármaco, se mantuvo en la solución a temperatura ambiente por 48 horas, al término de este tiempo se retiraron los microgeles, se les retiró el exceso de solución. Posteriormente se congelaron a -10° C durante 48 horas, después se dejaron reposar a temperatura ambiente hasta peso constante [13]. En el segundo método, el paracetamol al 5 % en peso a los reactivos [14], se agrega a la síntesis de los microgeles de HPC/PAAm ó HEC/PAAm descrita anteriormente, justo antes del entrecruzante, posteriormente se continúa con la metodología descrita.

4. Liberación del fármaco.

Para medir la liberación del paracetamol se utilizó un espectrofotómetro de UV-Vis marca Perkin-Elmer, modelo Lambda 10 en el rango de 200 a 400 nanómetros. Primero se utilizaron soluciones con concentraciones conocidas de paracetamol en agua desionizada, se buscó la longitud de onda en que absorbía, posteriormente se realizó una curva de calibración. La longitud de onda que se utilizó fue de 244 nm Para la liberación, las películas de microgeles secas (xerogel) cargadas con el fármaco (de aproximadamente 1 m²) se colocaron dentro de viales, se les agregó 4 mililitros de agua destilada desionizada y se colocaron en un baño a temperatura constante de 35, 37 y 39 durante 6 horas. La liberación del fármaco de la solución fue monitoreada tomando alícuotas de cada solución a diferentes intervalos de tiempo, las cuales se colocaron en una celda de cuarzo y se realizó la lectura de absorbancia, estos resultados se compararon con la curva de calibración y se reportaron en mg/mL.

Resultados y Discusión

Características de los microgeles de HPC/PAAm y HEC/PAAm Las muestras sintetizadas se obtuvieron en forma de película, la de HPC / PAAM en relación 25/75 y usando un pH 7, tienen color blanquecino, lo cual es conferido por la HPC y presenta rigidez; la película de HEC/PAAm en relación 25/75 con un pH 12, tiene una tonalidad amarillenta conferida por la HEC y estas son menos rígidas comparadas con las de HPC/PAAm. Ya húmedas las muestras de HPC/PAAm son muy blandas, elásticas y muy transparentes, en cambio las de HEC/PAAm toman una tonalidad blancuzca y son mucho más rígidas (figura 1).

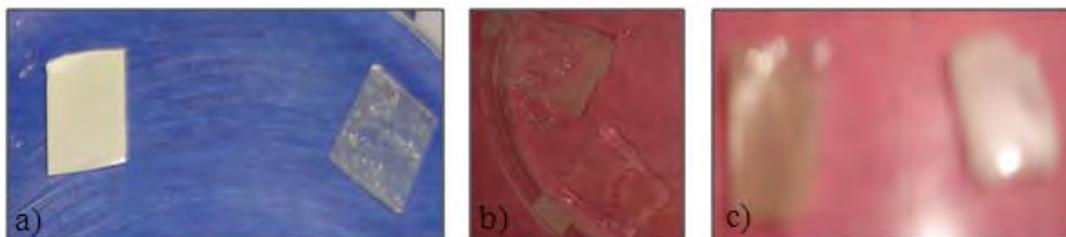


Figura 1. Apariencia de los microgeles: a) xerogeles, b) hinchados and c) xerogeles con el fármaco.

Las muestras con el fármaco adicionado en la síntesis también tienen forma de película, y al igual que sin el fármaco, la de HPC/PAAm presenta color blanco y rigidez, en cambio la de HEC/PAAm es muy blanda, delgada y puede romperse al manipularla, además adquirió una tonalidad canela la cual se debe a que en la reacción se le agrega NaOH y reacciona con el paracetamol (figura 2).

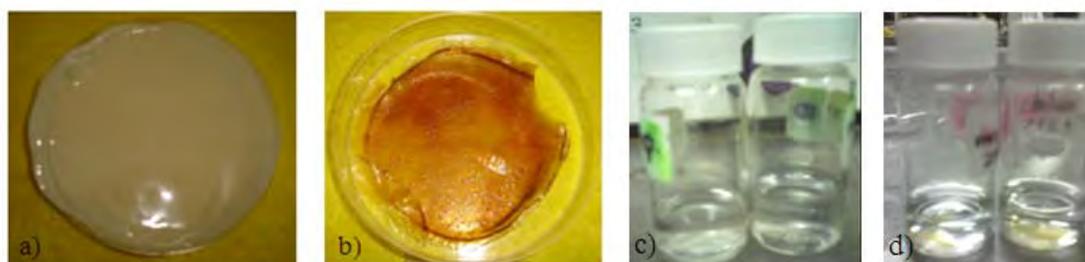


Figura 2. Películas de a) HPC/PAAm y b) HEC/PAAm, con paracetamol incorporado; muestras de c) HPC/PAAm y d) HEC/PAAm en la liberación del fármaco

Estudios de hinchamiento

La figura 3 muestra las curvas del porcentaje de hinchamiento de los hidrogel tanto en agua desionizada como en solución de paracetamol a temperatura ambiente.

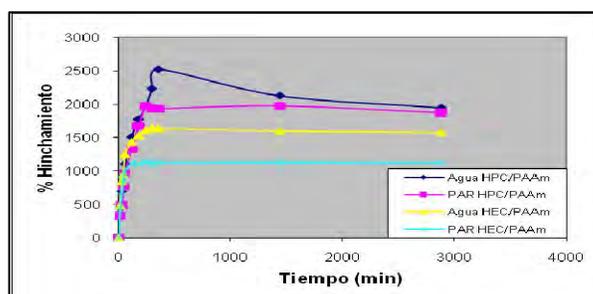


Figura 3. Porcentaje de hinchamiento de los hidrogel en función del tiempo a temperatura ambiente.

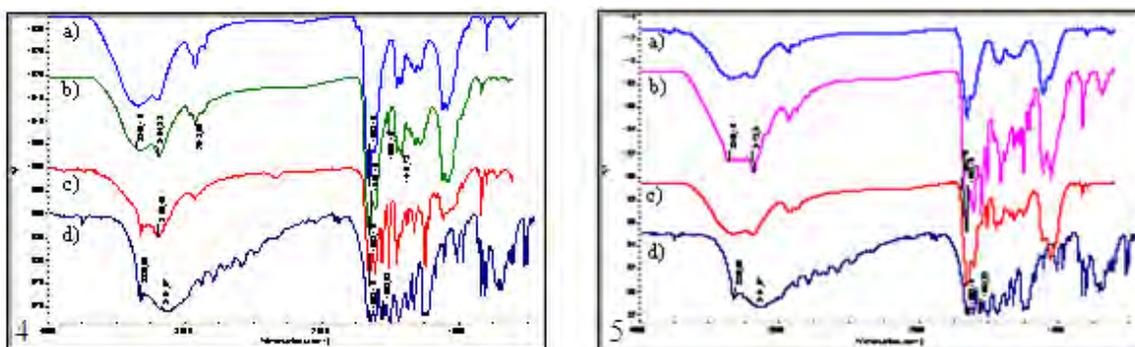
Las curvas muestran que el porcentaje de hinchamiento es mayor en las muestras de HPC/PAAm con el agua ya que se obtienen valores más altos que con el fármaco.

Espectroscopia Infrarroja (FTIR) de los microgeles

Se analizaron los xerogeles antes y después de incorporar el fármaco con la finalidad de corroborar la presencia o no del fármaco.

En las figuras 4 y 5 se muestran los espectros IR de los hidrogel HPC/PAAm e HEC/PAAm, entre las bandas características más importantes se identifica alrededor de los

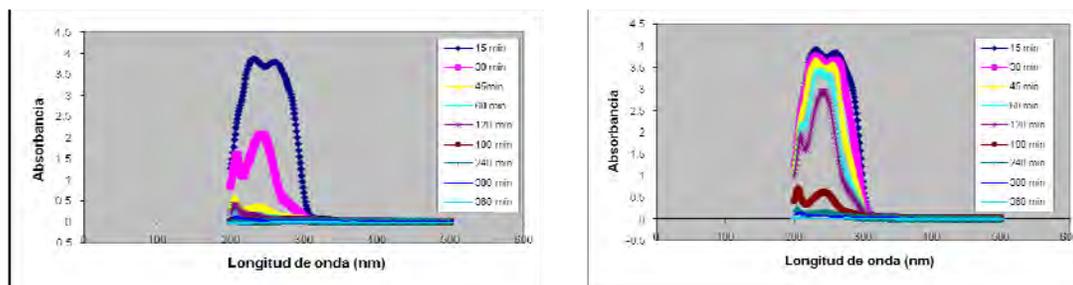
3340 cm^{-1} y a los 3190 cm^{-1} dos picos fuertes atribuibles a los estiramientos del NH y OH de la AAm y la HPC o HEC, A los 2922 cm^{-1} se encuentra el estiramiento asimétrico de los grupos CH_3 de la HPC o HEC y a 2848 cm^{-1} se ubican las bandas debido al estiramiento simétrico de los CH_2 de la silla de celulosa. A los 1746 cm^{-1} hay un pico muy fuerte que se atribuye al estiramiento del enlace carbonilo de la PAAm, junto a él, a los 1602 cm^{-1} hay un pico no tan fuerte que se debe a la flexión NH de la PAAm. En el espectro d) de ambas figuras pueden identificarse tres bandas características de La molécula de paracetamol; 3330 cm^{-1} , correspondiente al enlace N-H Del grupo amida, 3151 cm^{-1} , correspondiente al grupo hidroxilo y 1653 cm^{-1} , correspondiente al enlace C=O Del grupo amida. En la figura 4, para la incorporación de paracetamol se aprecia mejor interacción entre el hidrogel HPC/PAAm y el paracetamol por hinchamiento, em cambio en la incorporación del mismo en el hidrogel HEC/PAAm se observan mejores interacciones por síntesis.



Figuras 4 y 5. Espectros IR para comparar: a) hidrogel, b) hidrogel con paracetamol incorporado en síntesis, c) hidrogel con paracetamol incorporado por hinchamiento y d) paracetamol ; para HPC/PAAm (figura 4) y HEC/PAAm (figura 5).

Liberación de paracetamol

Al realizar la liberación del paracetamol incorporado por síntesis en los hidrogeles de HPC/PAAm, estos se disuelven alrededor de los 45 minutos de contacto con la solución, en cambio los de HEC/PAAm se mantienen en la solución, pero no se aprecia hinchamiento notable en las muestras. En la liberación del paracetamol incorporado por hinchamiento se aprecia que en la primera hora se estabiliza la concentración liberada del HPC/PAAm,.



presentan más altas relaciones de hinchamiento. Por FTIR se comprueba la incorporación de paracetamol en los hidrogeles utilizados. Se incorpora más aspirina en las muestras de HPC/PAAM por lo que este también muestra mejor liberación del fármaco.

Agradecimientos

Se agradece a la DGEST por la beca No. 018008030 otorgada y a la Facultad de Ciencias Químicas, de la Unidad de Posgrado de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Referencias

1. M. Shibayama; T. Tanaka,. Volume phase transition and related phenomena of polymer gels. *Adv. Polym. Sci.* 1993, 109, 1-62.
2. C. Parejo; C. Ortiz; B. Vázquez; A. Gallardo; J. San Román. Hidrogeles polímeros para aplicaciones biomédicas. Comportamiento de sistemas neutros. *Rev. Plastic. Modern.* 1998, 75 (499), 96-100.
3. S. Bruck. Polymeric materials: Current status of biocompatibility. *Biomater. Med. Devices, Artif. Org.* 1973, 1, 79-98.
4. P. Allen; D.J. Bennett; D. Williams. Water in methacrylates—I. Sorption and sorption properties of poly (2-hydroxyethyl methacrylate-co-glycol dimethacrylate) networks. *Eur. Polym.J.* 1992, 28, 347-352
5. E. Karadag; D. Saraydin; S. Cetinkaya; O. Giiven. In vitro swelling studies and preliminary biocompatibility evaluation of acrylamide-based hydrogels. *Biomaterials.* 1996, 17, 67-70.
1. D. Saraydin; S. Ünver-Saraydin, ; E. Karadag.; E. Koptagel; O. Güven. In vivo biocompatibility of radiation crosslinked acrylamide copolymers. *Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res B.* 2004, 217, 281-292.
2. J. Elliott; M. Macdonald; J. Nie; C. Bowman. Structure and swelling of poly (acrylic acid) hydrogels: effect of pH, ionic strength, and dilution on the crosslinked polymer structure. *Polymer.* 2004, 45, 1503-1510.
8. D. García; J. Escobar; N. Bada; J. Casquero; E. Hernández; I. Katime,. Synthesis and characterization of poly (methacrylic acid) hydrogels for metoclopramide delivery. *Eur. Polym. J.* 2004, 40, 1637-1643.
9. N. A. Peppas; P. Bures; W. Leobandund; H. Ichikawa. Hydrogels in pharmaceutical formulations. *Eur. J. Pharm.Biopharm.* 2000, 50, 27-46.
- 10 A. Gallardo.; J. San Román. Contribución de los polímeros al diseño y desarrollo sistemas microencapsulados de interés biomédico *Rev. Plastic. Modern.* 1998, 75 (504), 577-581.
11. C. F. Castro Guerrero, Tesis de Doctorado, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, 2009.
12. E. R. Kenawy; D. C. Sherrington; A. Akelah “Controlled released of agrochemical molecules chemically bond to polymers”. *Eur. Polym. J.* 1962, 28 (8), 841-862.
13. Risbud, M., Hardikar, A., Bhat, S., Bhonde, R. (2000). “pH-sensitive freeze-dried chitosan-polyvinyl pyrrolidone hydrogels as controlled release system for antibiotic delivery”. *J. of Controlled Release* 68, 23-30.
14. Y. Luo; K. Kirker; G. Prestwich; Cross-linked hyaluronic acid hidrogel films: new biomaterials for drug delivery, *J. Controlled Release*, 2000, 69, 169-184.

HEMOCOMPATIBILITY AND NORFLOXACIN RELEASE OF POLYPROPYLENE FILMS GRAFTED WITH N,N'-DIMETHYLACRYLAMIDE AND N-ISOPROPYLACRYLAMIDE

Angel Contreras-García^{1,2}, Emilio Bucio¹, Angel Concheiro², Carmen Alvarez-Lorenzo²

¹*Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México DF 04510, México-
angel.contreras@nucleares.unam.mx, ebucio@nucleares.unam.mx.*

²*Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica, Universidad de Santiago de Compostela, 15782, Santiago de Compostela, Spain- carmen.alvarez.lorenzo@usc.es, angel.concheiro@usc.es.*

Abstract – Polypropylene (PP) films were grafted with N,N'-dimethylacrylamide (DMAAm) and N-isopropylacrylamide (NIPAAm), using γ -ray by pre-irradiation method in two steps of synthesis. The hydrogel formed onto the surface improves the performance of PP-based medical devices, since the new material shows high hemocompatibility and the ability to load and sustain the release of an antimicrobial agent. The amount of the monomers grafted onto PP surface was tuned varying the synthesis conditions, as pre-irradiation dose and the reaction time that the films remained in the monomers aqueous solution at 60°C. The binary hydrogel grafted showed a lower critical solution temperature (LCST) characteristic of the NIPAAm, but shifted from 32 to 37 °C because the DMAAm is highly hydrophilic. The films showed a lower hemolytic (> 4%) and thrombogenic (> 0.5 with respect to pristine PP film) activity. The modified films were able to load norfloxacin (up to 13.3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) driven for the DMAAm, therefore the highest the content of DMAAm, the highest the drug loaded was. Moreover, the collapse of NIPAAm chains at body temperature creates a shrunken net that enabled the sustained delivery up to 6 hours.

1. Introduction

Grafting of hydrogels onto thermoplastic polymer, for instance, polypropylene (PP) [1], polyethylene (PE) [2] or polytetrafluoroethylene (PTFE) [3] is a suitable way to create medical devices with the features of the hydrogels on the surface but with appropriate mechanical properties [4]. There are many procedures to graft hydrogels starting from their monomers units [5], however, some of these processes are very difficult to carry out and the control of the graft is low. Ionizing radiation (γ -rays) has been shown adequate for obtaining homogeneous stimuli-responsive layers covalently bonded to polymeric surfaces in a short time. Furthermore, the grafted material can be easily obtained with a high purity, having the strength of the polymeric substrate and with the possibility to vary the amount of graft, to obtain a desired modification by tuning the radiation dose, reaction time, monomer concentration or reaction temperature in the case of pre-irradiation method [6-8]. The vinyl nature of the acrylamides enables the grafting of these kinds of monomers onto polypropylene (PP) films by pre-irradiation method [9]. Grafted N-isopropylacrylamide (NIPAAm) endows PP surface with the ability to absorb/desorb water from media as a function of temperature, but its ability to uptake drugs is limited. To overcome this problem the NIPAAm can be copolymerized with hydrophilic character monomers able to interact with certain drugs [10]. The proportion of hydrophilic monomers in the copolymer shifts the LCST to high values, therefore, if the temperature-responsiveness is a desirable feature,

the relative amounts of NIPAAm and the hydrophilic monomers should be carefully chosen [11]. The N,N-dimethylacrylamide (DMAAm) is a hydrophilic monomer that has been used in many fields due to its remarkable properties such as water absorption and high biocompatibility [12]. Since infections related to the use of medical devices has become a relevant sanitary concern [13,14], the aim of this work was to functionalize PP surfaces with NIPAAm-DMAAm copolymers and to evaluate their ability to load an antimicrobial agent and to sustain its release for few hours after implantation. Furthermore, the grafted hydrogel should have adequate hemocompatibility if the device is intended to enter into contact with the bloodstream and tissues of the body. Norfloxacin was used as antimicrobial drug owing to its broad-spectrum against Gram-positive and Gram-negative bacteria [15]. However, norfloxacin is a hydrophobic drug that difficult the loading into hydrogels [16,17]. The copolymer of DMAAm and NIPAAm onto PP may take up water due to its hydrophilicity, while could interact hydrophobically with the moieties of the norfloxacin because both monomers have hydrophobic functional groups, sustaining the release at body temperature.

2. Experimental section

2.1. Preparation of (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm

The grafting of DMAAm onto PP films (first step) was carried out as follows. PP films were exposed to ^{60}Co γ -source (Gammabeam 651 PT, MDS Nordion) in the presence of air, at room temperature, at a dose rate of 10 kGy h^{-1} and total dose of 15 kGy. The irradiated films were placed in glass ampoules, which contained aqueous solution of DMAAm (2 mol L^{-1}). The ampoules were filled with argon to remove air, sealed, and heated at $60 \text{ }^\circ\text{C}$ between 1 and 6 h to obtain films with different grafting percentage. The grafted films were washed with water for 24 h to extract the residual monomer and homopolymer that could be formed and occluded in the films during the grafting. Then, the films were dried under vacuum to a constant weight. Grafting of NIPAAm onto PP-g-DMAAm (second step) was carried out applying the same procedure and the dose rate, with a total dose of 10 kGy, monomer concentration of 1 mol L^{-1} aqueous solution of NIPAAm at $60 \text{ }^\circ\text{C}$ and reaction time between 20–90 min. The grafting yield (Yg) was calculated by the equation:

$$Yg(\%) = 100[(Wg-Wo)/Wo]$$

where W_o and W_g are weights of the initial and grafted films, respectively (first step). For NIPAAm grafting (second step), W_o is the initial PP film weight and W_g is the weight of the NIPAAm grafted.

2.2 Hemolysis test

Blood from Sprague Dawley rats was collected in tubes containing sodium citrate and used within 24 h. Polymer films of PP, PP-g-DMAAm, and (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm were swollen in 5 mL of phosphate buffer solution pH 7.4 for two hours, to which 0.25 mL of whole rat blood had been added. After incubation for 60 min at $37 \text{ }^\circ\text{C}$, the medium was centrifuged ($700g$ for 10 min) and the release of hemoglobin was determined by recording the absorbance of the supernatant at 542 nm in a UV-vis spectrophotometer (Agilent 8453, Germany). Complete hemolysis was achieved using pure water, while isotonic PBS buffer

was used as negative control. Less than 5% hemolysis was regarded as non-toxic effect level. The experiments were run in duplicate.

2.3. *Thrombogenicity assay*

Thrombus formation studies were carried out using the in vitro “kinetic method”. Fresh blood collected from Sprague Dawley rats was mixed with 3.8 wt% sodium citrate solution in a ratio of 9:1. Before the clot test, the films (1x1.5 cm) of pristine PP, PP-g-DMAAm and (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm were swollen in phosphate buffer pH 7.4 at 37 °C for 1 h. Then, the buffer solution was removed and the films were placed in Petri dishes. 0.20 mL of blood solution was placed onto each film and also onto an empty glass Petri dish, which acted as a positive control. 0.02 mL of 0.1 M CaCl₂ solution was added on the surface covered by the blood solution to initiate the blood clotting. Water (5 mL) was added after 30 min to stop the reaction. The thrombus formed were recovered from the films with a spatula and transferred into 5 mL of 37% formaldehyde aqueous solution in order to fix the thrombus. Then, the thrombus were dried under vacuum at room temperature and finally weighted. The experiments were carried out in duplicate.

2.4. *Norfloxacin loading and release*

Pristine and grafted PP films were immersed in 5 mL of norfloxacin (0.03 mg mL⁻¹) aqueous solution at 4 °C and kept in the dark. The concentration of norfloxacin in the medium was spectrophotometrically monitored at 323 nm (Agilent 8453, Germany) for 30 h. The total amount of drug taken up by the films was calculated as the difference between initial and final amounts in the solution. The experiments were carried out in duplicate. The drug-loaded films were dried under vacuum and used for the subsequent studies. Drug-loaded films were dried under vacuum and then immersed in 5 mL of phosphate buffer pH 7.4 at 37 °C. Samples of the medium were withdrawn at specific time intervals, the drug content was determined by UV spectrophotometry at 323 nm and the samples were immediately returned to the corresponding vial. The experiments were performed in duplicate.

3. Results and discussion

The hemolysis test revealed that the grafted films interact with the erythrocytes incubated in phosphate buffer solution at pH 7.4 without causing damage (Fig. 5). Pristine PP films induced 8.4% of hemolysis, but for grafted films with 200% of DMAAm the hemolysis decreased significantly (1.3%). For binary grafts of (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm, the hemolysis ranged between 0.8 and 3.8 %. It is noticeable that the lowest value of hemolysis was for (PP-g-DMAAm100)-g-NIPAAm50 film, showing the high biocompatibility of the DMAAm. In general, all the binary grafts have a suitable behavior with hemolysis percentages below 4 %.

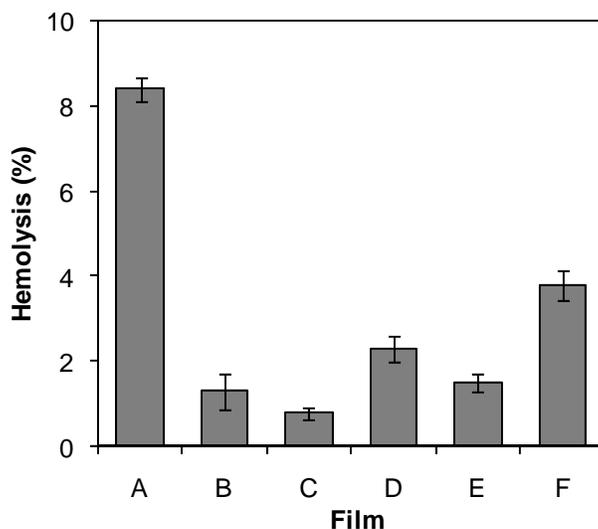


Fig. 1. Percentage of hemolysis caused by pristine PP film (A), PP-g-DMAAm200 (B), (PP-g-DMAAm100)-g-NIPAAm50 (C), (PP-g-DMAAm200)-g-NIPAAm380 (D), (PP-g-DMAAm250)-g-NIPAAm750 (E), and (PP-g-DMAAm400)-g-NIPAAm1000 (F).

Pristine PP was thrombogenic (clot weight 7.9 mg, s.d. 0.1 mg) as much as the glass Petri dish used as positive control (clot weight 7.5 mg, s.d. 0.2 mg). The relative weights of the clots formed on the surface of modified PP films were normalized by that formed on pristine PP (Fig. 2). PP-g-DMAAm200 and (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm with different grafting percentages reduced approximately 50% the weight of the clot. This finding is in agreement with the drastically reduced number of adhering platelets and significantly decreased stimulation observed when hydrophilic-hydrophobic block copolymers containing DMAAm were used to coat a hydrophobic poly(acrylonitrile) hemodialyser

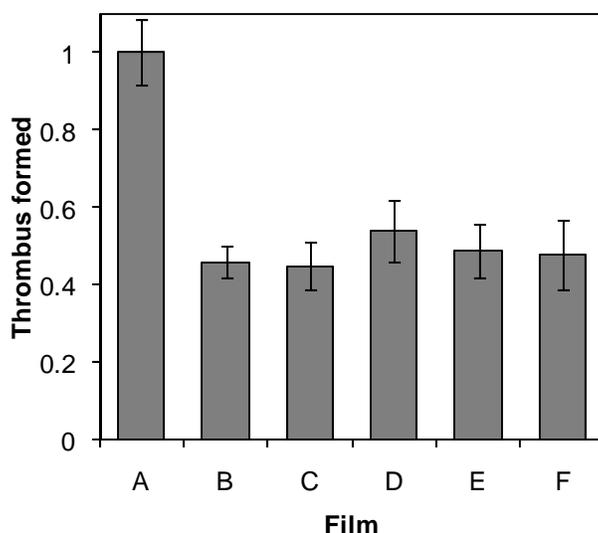


Fig. 2. Thrombus formed after 30 min incubation on pristine PP film (A), PP-g-DMAAm200 (B), (PP-g-DMAAm100)-g-NIPAAm50 (C), (PP-g-DMAAm200)-g-NIPAAm380 (D), (PP-g-DMAAm250)-g-NIPAAm750 (E), and (PP-g-DMAAm400)-g-NIPAAm1000 (F). The weight of thrombus formed on the surface-modified PP was normalized by that formed on pristine PP.

Pristine PP films did not adsorb norfloxacin once immersed in the drug solution. Loading profiles of (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm films showed a similar pattern disregarding the grafting percentage, reaching the equilibrium in approximately 30 h (Fig. 3). The PP-g-DMAAm₂₀₀ film loaded 3.73 μg of norfloxacin per cm^2 , which indicate that the DMAAm has a high contribution in the loading of the drug, since additional studies carried out with NIPAAm grafted alone onto PP films did not load norfloxacin. However the copolymerization of DMAAm and NIPAAm increased the ability to load norfloxacin, for example (PP-g-DMAAm₁₅₀)-g-NIPAAm₁₀₀ loaded 4.1 $\mu\text{g cm}^{-2}$ of norfloxacin, in spite of having 150% of grafting of DMAAm. The comparison of two different grafted films with similar amount of DMAAm but different grafting percentage of NIPAAm, for instance, (PP-g-DMAAm₁₈₀)-g-NIPAAm₁₂₀ and (PP-g-DMAAm₂₁₀)-g-NIPAAm₂₁₀ films loaded 5.96 and 5.35 $\mu\text{g cm}^{-2}$, respectively, which indicate that the interaction drug-copolymers is mainly driven by the DMAAm. The (PP-g-DMAAm₂₂₄)-g-NIPAAm₇₀₀ film loaded 6.86 $\mu\text{g cm}^{-2}$ of drug. However it should be noticed that the amount of norfloxacin loaded increase slightly even though the grafting percentage of NIPAAm increased until 700%. The highest amount of drug loaded was absorbed by (PP-g-DMAAm₄₀₀)-g-NIPAAm₁₀₀₀ film which contains a higher percentage of both, DMAAm and NIPAAm.

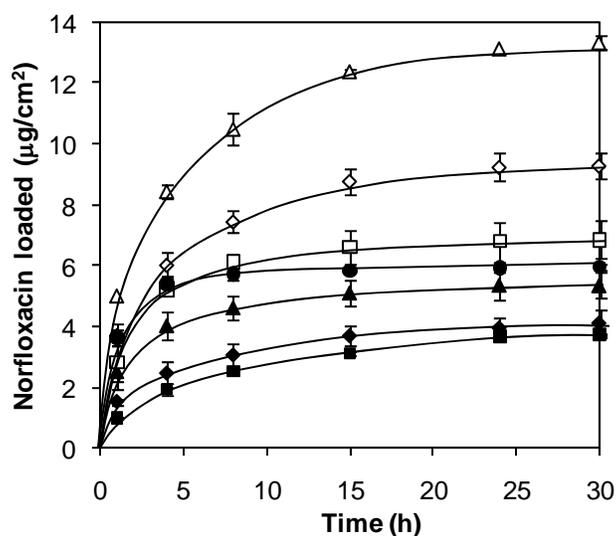


Fig. 3. Norfloxacin loaded by PP-g-DMAAm₂₀₀ (■), (PP-g-DMAAm₁₅₀)-g-NIPAAm₁₀₀ (◆), (PP-g-DMAAm₁₈₀)-g-NIPAAm₁₂₀ (●), (PP-g-DMAAm₂₁₀)-g-NIPAAm₂₁₀ (▲), (PP-g-DMAAm₂₂₄)-g-NIPAAm₇₀₀ (□), (PP-g-DMAAm₃₀₀)-g-NIPAAm₆₇₅ (◇), and (PP-g-DMAAm₄₀₀)-g-NIPAAm₁₀₀₀ (Δ) films immersed in drug aqueous solutions (0.03 mg mL⁻¹).

The PP-g-DMAAm₂₀₀ film released the 100% of the norfloxacin loaded at 1 h, similarly the (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm with lower grafting percentages (> 225% of DMAAm) released the drug loaded during the first hour. Fig. 4 shows different release profile for (PP-g-DMAAm₃₀₀)-g-NIPAAm₆₇₂ and (PP-g-DMAAm₄₀₀)-g-NIPAAm₁₀₀₀ films, which at 1 h of release assay at 37 °C and pH 7.4 delivered 75% and 62%, respectively. This fact could be attributed to the formation of a crosslinked copolymer that avoid the fast diffusion of the norfloxacin from the grafted copolymer to the release medium, reached the 100% of norfloxacin released above of 4 h.

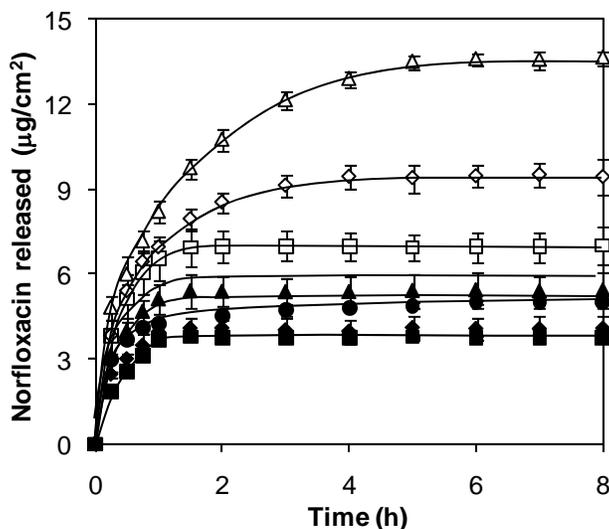


Fig. 4. Norfloxacin release profiles in pH 7.4 phosphate buffer from PP-g-DMAAm₂₀₀ (■), (PP-g-DMAAm₁₅₀)-g-NIPAAm₁₀₀ (◆), (PP-g-DMAAm₁₈₀)-g-NIPAAm₁₂₀ (●), (PP-g-DMAAm₂₁₀)-g-NIPAAm₂₁₀ (▲), (PP-g-DMAAm₂₂₄)-g-NIPAAm₇₀₀ (□), (PP-g-DMAAm₃₀₀)-g-NIPAAm₆₇₅ (◇), and (PP-g-DMAAm₄₀₀)-g-NIPAAm₁₀₀₀ (Δ) films.

Conclusions

The pre-irradiation method allows the surface modification of PP films with DMAAm and NIPAAm in two steps of synthesis with the possibility to tuning the degree of grafting to obtain desirable properties of the material as thickness. The (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm films were capable to load the norfloxacin, a highly hydrophobic drug and sustain the release for few hours. This material showed a high hemocompatibility with lower percentages of hemolysis (> 4%), as well as, low thrombogenicity behavior. The suitable properties above mentioned and the ability of absorption/desorption a broad-spectrum antibiotic drug, make to this material adequate as component of medical devices.

Acknowledgements

Work supported by DGAPA-UNAM Grant IN200208 (Mexico), MICINN (SAF2008-01679) and FEDER (Spain).

References

1. Y. S. Ramirez-Fuentes; E. Bucio; G. Burillo *Nucl. Instrum. Meth. B* 2007, 265, 183.
2. G. A. Titau; A. Contreras-Garcia; E. Bucio *Radiat. Phys. Chem.* 2009, 78, 485.
3. E. Bucio; G. Burillo *Radiat. Phys. Chem.* 2007, 76, 1724.
4. G. Geuskens; A. Etoc; P. Di Michele. *Eur. Polym. J.* 2000, 36, 265.

5. A. Bhattacharya; B. N. Misra *Prog. Polym. Sci.* 2004, 29, 767.
6. S. Francis; B. R. Dhanawade; D. Mitra; L. Varshney; S. Sabharwal *Radiat. Phys. Chem* 2009, 78, 42.
7. K. R. Park; P. H. Kang; Y. G. Nho *React. Funct. Polym.* 2005, 65, 47.
8. T. R. Dargaville; G. A. George; D. J. T. Hilla; A. K. Whittaker *Prog. Polym. Sci.* 2003, 28, 1355.
9. T. Lindberg; A. Wirsén; A. -C. Albertsson *Polymer* 2000, 41, 4099.
10. A. Contreras-Garcia; C. Alvarez-Lorenzo; A. Concheiro; E. Bucio *Radiat. Phys. Chem* 2010, 79, 615.
11. T. R. Hoare; D. S. Kohane *Polymer* 2008, 49, 1993.
12. D. K. Mishra; J. Tripathy; K. Behari *Carbohydr. Polym.* 2008, 71, 524.
13. S. Noimark; C. W. Dunnill; M. Wilson; I. P. Parkin *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 3435.
14. P. Wu; D. W. Grainger *Biomaterials* 2006, 27, 2450.
15. N. Rahman; Y. Ahmad; S. Najmul; H. Azmi *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2004, 57, 359–367.
16. M.P. Evstigneev; K. A. Rybakova; D. B. Davies *Biophysic Chem.* 2006, 121, 84.
17. G. El-Din; A. A. Abuo-Rahma; H. A. Sarhan; G. F. M. Gad *Bioorg. Med. Chem.* 2009, 17, 3879.

RECUBRIMIENTOS POR PLASMA DE POLIPIRROL SOBRE SUBSTRATOS METÁLICOS

C. De Jesús^{1,2}, G.J. Cruz¹, M.G. Olayo¹, L.M. Gómez^{1,2}, O.G. López^{1,2}, G. García²

¹Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apdo. Postal 18-1027, D.F., CP 11801 - guillermo.cruz@inin.gob.mx, guadalupe.olayo@inin.gob.mx; ²Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico s/n, Col. Ex Rancho La Virgen, Metepec, Edo. De México, CP 52140, México.- carlosdejessgutierrez@yahoo.com.mx, edrahelios@hotmail.com, geov1er@hotmail.com, gegaromx@yahoo.com.mx

Resumen – Se sintetizó polipirrol dopado con yodo por plasma sobre sustratos metálicos de acero inoxidable con el fin de obtener compuestos polímero-metal con capas delgadas de polímero altamente adheridas al metal. El objetivo es reducir el contacto metálico de tejidos biológicos de algunos implantes metálicos en el cuerpo humano. Se trabajó con superficies curvadas para simular casos de difícil adherencia. Las superficies metálicas fueron sometidas a potencial RF en descargas de resplandor, con vapor de agua para limpiarlas, oxidarlas y erosionarlas antes del recubrimiento y con pirrol y yodo para agregarles polímeros biocompatibles. La síntesis de los polímeros se llevó a cabo por plasma a 13.56 MHz, 10⁻¹ mBar y potencias entre 20 y 100 W. Los resultados indican que conforme se incrementa la potencia y el tiempo de reacción, los recubrimientos presentan capas cada vez más gruesas de polipirrol, lo que produce desprendimiento de la película polimérica, probablemente debido a esfuerzos de tensión. Por el contrario, la mejor adhesión al metal se obtiene con capas delgadas. El recubrimiento de PPy/I adquiere la morfología del metal en la interfase y por el otro lado la morfología rugosa.

Introducción

Formar compuestos con materiales tan distintos como polímeros y metales es un área siempre en estudio. La principal dificultad radica en la interfase, donde se tienen que enlazar fuertemente ambos materiales [1-2]. Se han ensayado varias estrategias. La más común es formar capas de polímero sobre las superficies metálicas. La unión es completamente física y se puede mejorar erosionando un poco el metal para que las irregularidades superficiales sirvan como inmovilizadores del polímero que rellena los huecos formados por la erosión. Otra estrategia poco estudiada es la inversa, formar capas de metal sobre polímeros erosionados [3]. La principal dificultad de esta técnica radica en las altas temperaturas involucradas en el proceso de evaporar el metal, lo que limita la aplicación a polímeros poco lábiles. Por otro lado, una estrategia química consiste en formar compuestos organometálicos con ambos materiales en la interfase, para que el cambio de fase sea gradual [4]. Sin embargo, formar compuestos organometálicos con los mismos materiales del compuesto es complicado, porque la fase metálica puede contener aleaciones, como en el acero inoxidable.

En este trabajo se estudia el recubrimiento de pequeñas estructuras metálicas de acero inoxidable y/o titanio-niquel con polipirrol dopado con yodo (PPy/I). Este tipo de estructuras metálicas cilíndricas son usadas para restablecer el diámetro, y por consiguiente el flujo sanguíneo, en arterias y venas colapsadas. Su nombre genérico es stent por el apellido de su creador, aunque el objetivo original era dental y no relacionado con el sistema circulatorio.

El recubrimiento de polipirrol es biocompatible probado ya en otros tejidos humanos [5]. De esta manera, las células sanguíneas no se enfrentarían a superficies duras, metálicas, con

alto potencial oxidativo por su gran conductividad eléctrica, sino con superficies suaves, semiconductoras y biocompatibles. Si el stent no está recubierto y es colocado en una arteria colapsada, las células tienden a recubrirlo con una capa de proteínas que produce coágulos que bloquean de nuevo, tarde o temprano, la vía colapsada. Por el otro lado, si el stent ya está recubierto con una capa polimérica biocompatible, ésta puede substituir a la de proteínas y reducir la formación de coágulos. Sin embargo, el recubrimiento polimérico debe tener una fuerte interfase polímero-metal para que el flujo sanguíneo no desprenda y arrastre partículas hacia los demás órganos del cuerpo.

El estudio global requiere de varias disciplinas, pero en este trabajo solo se presenta un avance del estudio del recubrimiento polimérico usando secuencialmente ablación de la superficie metálica y posterior polimerización y dopaje, en donde todos los procesos son llevados a cabo por plasmas de resplandor.

Experimentación

Se utilizaron pequeños resortes, fibras y alambres de acero inoxidable para simular las estructuras complejas de los stents. Estas estructuras están colapsadas para introducirse en el sistema circulatorio y ya en el lugar de aplicación se expanden para agrandar el diámetro del ducto e incrementar el flujo sanguíneo. Esto provoca esfuerzos en el material a los cuales debería adaptarse la capa polimérica.

El recubrimiento inicia aplicando descargas de resplandor con agua a las superficies metálicas por varios minutos para oxidarlas y acondicionarlas. Los iones OH^- y H^+ impactan contra la superficie erosionándola, formando iones y radicales. A continuación se introduce el monómero y el dopante que se polimeriza y dopa sobre las superficies activas. Se realizaron recubrimientos a diferentes condiciones en un reactor tubular de 1630 cm^3 con tapas de acero inoxidable sobre las cuales se insertan electrodos de 7 cm de diámetro y soportes de 21.5 cm de largo, ver Fig. 1. La presión fue en el intervalo de 0.13-0.42 mBar, se utilizó acoplamiento resistivo a 13.56 MHz con una fuente Advanced Energy RFX-600. Para la síntesis se utilizó Pirrol (Aldrich, 98%) con yodo (Aldrich, 99%) como dopante y agua destilada para el acondicionamiento de los substratos metálicos. Se utilizaron recipientes separados para la dosificación de los reactivos. El polímero se sintetizó en forma de capas delgadas sobre la superficie del metal.

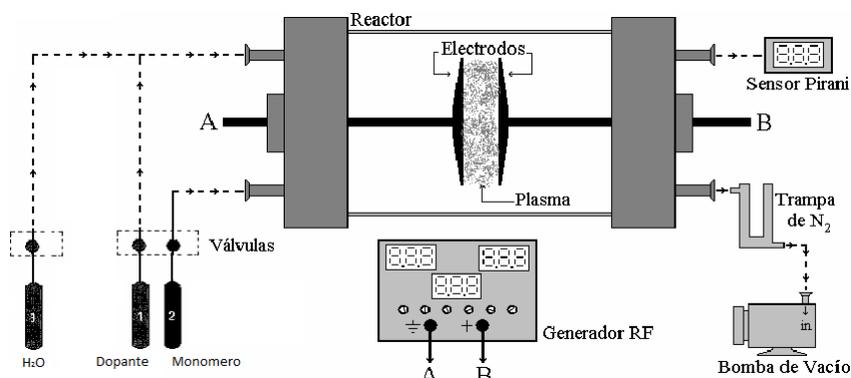


Fig. 1. Reactor de polimerización.

Resultados y Discusión

Los estudios se orientaron para evaluar el efecto del acondicionamiento de las superficies metálicas en el recubrimiento polimérico. Para este estudio se utilizaron fibras planas de acero inoxidable. La Figura 2(a) muestra el recubrimiento sin acondicionar la superficie y la 2(b) muestra el recubrimiento con acondicionamiento previo con descargas de resplandor con agua a 100 W durante 30 min. En ambos casos el tiempo de síntesis de PPy/I fue de 15 min a 40 W.

La fibra sin acondicionar tiene un recubrimiento irregular de PPy/I con segmentos fragmentados y poco adheridos a las superficies. Por el otro lado, el recubrimiento después del acondicionamiento se muestra homogéneo y sin fracturas, aunque con algunas partículas sobre una superficie lisa.

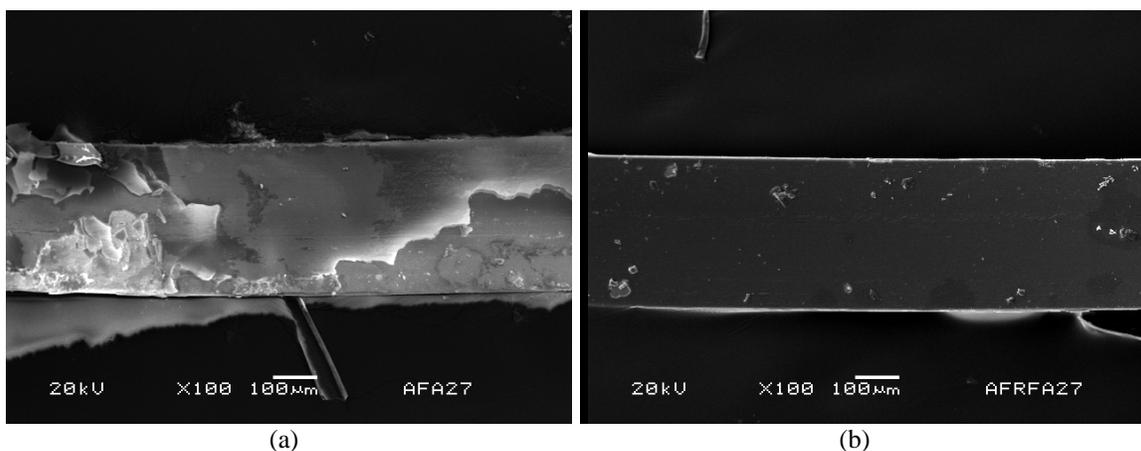


Fig. 2. Fibra de acero inoxidable. a) Síntesis de PPy/I, sin acondicionamiento previo con agua, b) Síntesis de PPy/I, con acondicionamiento previo con agua.

La Figura 3 muestra el recubrimiento polimérico con el tratamiento anterior. La particularidad es que se trata de las superficies curvas de un resorte. En los 2 casos se observan capas poliméricas de 10 µm de espesor separadas por aproximadamente 15 µm. Las curvaturas producen esfuerzos que separan las capas poliméricas. Hay que tomar en cuenta que en algunas partes no se distingue la superficie metálica, ya que esta cubierta por la primera capa polimérica.

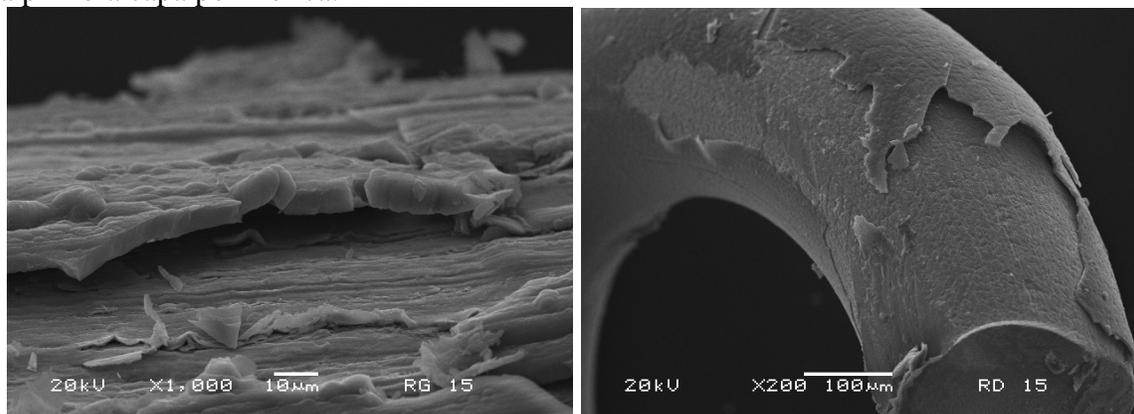


Fig. 3 Adhesión en resortes. Las superficies curvas producen esfuerzos que separan las capas poliméricas del metal.

Se incrementó el tiempo de acondicionamiento a 1 hr y se redujeron las variaciones de presión, con lo que las capas poliméricas crecieron prácticamente sin separación. Se realizaron pruebas de degradación de la interfase polímero-metal, sumergiendo los resortes y fibras en acetona y agua en recipientes aislados durante 24 horas. Los resultados muestran que las películas, tanto en resorte como en la fibra de acero, no se separan para el caso de acetona, no así en el caso del agua la cual hincha las películas, separándolas aproximadamente $1\ \mu\text{m}$, ver Fig. 4.

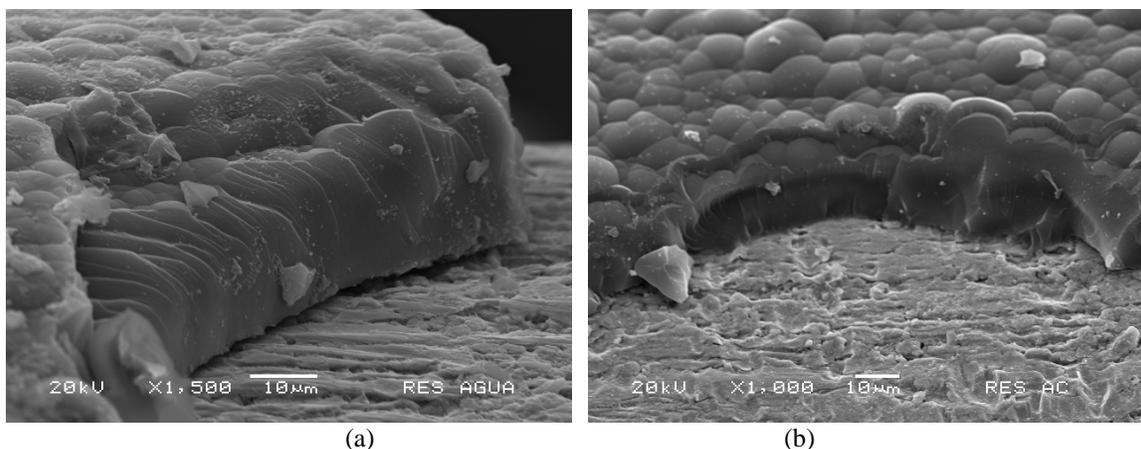


Fig. 4. Capas poliméricas sobre resortes después de ser sumergidas durante 2 semanas a) en agua, b) en acetona.

Conclusiones

Se sintetizaron capas de polipirrol dopado con yodo sobre superficies metálicas con el fin de recubrir el metal con materiales biocompatibles para implantarlos en el sistema circulatorio. La separación entre el metal y la primera capa de polímero se redujo conforme se incrementa el tiempo de acondicionamiento del metal con descargas de resplandor de agua. El tiempo máximo estudiado fue de 1 hr con lo que la separación se redujo a menos de $1\ \mu\text{m}$.

El polímero resultó muy sensible a variaciones en las condiciones de síntesis, que produjeron capas separadas y no un solo recubrimiento compacto. La mayor dificultad la presentaron las superficies curvas que combinadas con las capas secuenciales de polímero produjeron espacios entre los materiales y rompimiento de capas. Los materiales se sumergieron en agua durante 24 horas, lo que incrementó la separación entre capas a un poco más de $1\ \mu\text{m}$.

Agradecimientos

Se agradece al C. Jorge Pérez por la ayuda con las fotografías de microscopía electrónica de barrido.

Referencias

1. J.C. Palacios, M.G. Olayo, G. J. Cruz, J. Morales, R. Olayo, *International Journal of Polymeric Materials*, 2002, 51, 529.
2. G.J. Cruz, J.C. Palacios, M.G. Olayo, J. Morales, R. Olayo, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 93, 1031.
3. G.J. Cruz, M.G. Olayo, E. Colin, J.C. Palacios, R. López, E. Granda, A. Muñoz, R. Valencia, *Progress in Organic Coatings*, 2009, 64, 225.
4. J.C. Palacios, G.J. Cruz, M.G. Olayo, J.A. Chavéz-Carvayar, *Surface & Coatings Technology*, 2009, 203, 3032.
5. B. Ratner, A.S. Hoffman, *Biomaterials Science. An introduction to Materials in Medicine*, Academic Press. San Diego California, 2004.

HIDROFILICIDAD DE POLIALILAMINA Y POLIALILAMINA DOPADA CON YODO SINTETIZADA POR PLASMA

L.M. Gómez^{1,2}, M.G. Olayo¹, G.J. Cruz¹, M.P. Morales¹, E. Colin¹, J.C. Palacios³

¹Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apdo. Postal 18-1027, D.F., CP 11801 -

guadalupe.olayo@inin.gob.mx, guillermo.cruz@inin.gob.mx, pimojoma@hotmail.com, cooroe@yahoo.com.mx;

²Universidad Autónoma del Estado de México- edrahelios@hotmail.com; ³Universidad Politécnica del Valle de Toluca, Loma Real s/n, La Loma, Zinacantepec, Mex., CP 51355, México- cuauhtemocpalacios@hotmail.com

Resumen – Se presenta la síntesis por plasma de polialilamina (PAI) y polialilamina dopada con yodo (PAI/I) con la finalidad de estudiar el efecto del dopante en las propiedades estructurales, morfológicas, hidrofílicas y eléctricas de la PAI. Los polímeros se sintetizaron por plasma con descargas de resplandor a 13.56 MHz, 10^{-1} mbar, 40-120 W con tiempo de polimerización de 240 min. Los polímeros se obtuvieron en película con espesor promedio entre 27 y 72 μm , los espesores mayores se obtuvieron en las películas adicionadas con dopante. Los grupos funcionales C-O, C-H, N-H, O-H y C=O del material, así como la superficie rugosa contribuyeron a la obtención de un material hidrofílico. La hidrofiliidad del material se evaluó utilizando agua desionizada y soluciones de NaCl, NaCl-MgSO₄ y Krebs-Ringer. Los valores de ángulo de contacto medidos en los polímeros se encuentran en el intervalo de 50-76.5°, siendo más hidrofílica la PAI/I. La conductividad eléctrica de los polímeros se midió entre 20 y 90°C y se encuentra en el intervalo de 10^{-10} a 10^{-6} S/m. Al dopar con yodo, la conductividad eléctrica de las polialilaminas se incrementa un orden de magnitud. La energía de activación electrónica de los materiales varía entre 0.2 y 1.05 eV.

Introducción

Algunos de los grupos funcionales que promueven hidrofiliidad y biocompatibilidad en los materiales son aminas (NH) e hidroxilos (OH). Las aminas en polímeros han sido usadas en aplicaciones biológicas en inmovilización, crecimiento de células y para incrementar la biocompatibilidad superficial de diferentes materiales [1,7]. La polialilamina (PAI) es un polímero típico de grupos amina, es biocompatible y puede acoplarse a algunos grupos químicos en los seres vivos.

Se pueden preparar por plasma polímeros con aminas debido a la alta energía cinética que alcanzan las partículas cargadas en el plasma que producen fragmentación del monómero y posterior reorganización molecular en estructuras complejas. Para obtener estos materiales, el monómero de partida debe poseer en su estructura química átomos de nitrógeno [8,9].

Entre los trabajos de síntesis por plasma de polímeros aminados se encuentra el de Choukourov que sintetizó PAI por plasma continuo y pulsado a 0.25 mbar encontrando que la concentración de aminas en los polímeros sintetizados con alilamina era mayor respecto a la obtenida a partir de otros monómeros que contienen nitrógeno en su estructura [1]. Lin usó descargas de resplandor con Ar para acondicionar y modificar superficies de Ti con PAI [7]. Hamerli recubrió por plasma membranas de PET con PAI obteniendo ángulos de contacto de avance para agua entre 55° y 65° por medio del método de la burbuja cautiva [5]. Colín sintetizó PAI con descargas de resplandor y midió la respuesta eléctrica del material en función de diferentes soluciones agregadas al polímero. La conductividad eléctrica estuvo en el intervalo de 10^{-10} a 10^{-8} S/cm [10].

Estudios realizados sobre polímeros dopados con yodo indican que la conductividad eléctrica de los materiales puede ser incrementada empleando yodo en dopajes por plasma [11-13]. En este trabajo se pretende sintetizar y dopar PAI con yodo por plasma para estudiar la influencia del dopante en la estructura y en las propiedades eléctricas e hidrofílicas del polímero.

Sección Experimental

La polialilamina y polialilamina dopada con yodo (PAI/I) fueron sintetizadas por plasma en un reactor tubular de vidrio de 9 cm de diámetro y 26 cm de longitud. El reactor tiene electrodos y bridas de acero inoxidable en los extremos con tres puertos de acceso cada una. En la entrada central se insertan los electrodos, con separación de 6 cm entre ellos, que se conectan a un generador de radiofrecuencia RFX-600 Advanced Energy en arreglo resistivo. En otro acceso se colocan un medidor de presión Pirani y una bomba de vacío Alcatel Pascal 2015C1 con un condensador Alcatel LNT 25 S para gases residuales.

El monómero utilizado en la polimerización fue Alilamina (Aldrich, 95%) y el dopante, yodo (Aldrich, 99%). El plasma fue producido por descargas de resplandor a 13.56 MHz, 10^{-1} mbar y potencias entre 40 y 120 W. El tiempo de polimerización fue de 240 minutos.

Los polímeros se obtuvieron en forma de película delgada adherida a las paredes del reactor. La película fue hinchada aplicando agua destilada y después retirada de las paredes del reactor con espátula.

La variación de las condiciones termodinámicas como presión y energía aplicada durante la síntesis influyen en el espesor de los polímeros. El espesor de PAI varía de 28 a 38 μm y el de PAI/I de 35 a 71 μm con crecimiento lineal conforme incrementa la potencia. La tasa de crecimiento fue de 202 para PAI y 642 nm/W para PAI/I. El crecimiento de PAI/I es más de 3 veces mayor que el de PAI debido a la participación de los átomos de yodo en las cadenas del polímero.

Resultados y Discusión

Estructura

Los espectros IR de PAI y PAI/I se presentan en la Figura 1 y muestran que los polímeros tienen una estructura similar en casi todo el intervalo con absorciones que se superponen formando bandas anchas, lo que sugiere interacciones complejas entre segmentos.

Ambos espectros presentan vibraciones de enlaces de C-H, N-H y O-H en las regiones de 3700 a 2850 cm^{-1} . Debido a la oxidación y fragmentación de las moléculas, los grupos con aminas primarias tienden a formar grupos nitrilos, por lo que en la región comprendida entre 2270 y 2150 cm^{-1} se observan absorciones de enlaces $\text{C}\equiv\text{C}$ y $\text{C}\equiv\text{N}$. En la región de 1770 a 1500 cm^{-1} se tiene la absorción perteneciente a los enlaces dobles $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{N}$. Los enlaces múltiples sugieren que la polimerización se lleva a cabo substituyendo hidrógenos. Enlaces sencillos C-O se muestran en las regiones de 1285 a 1050 cm^{-1} .

Las pequeñas diferencias entre los polímeros dopados y sin dopar son la presencia de enlaces $\text{C}=\text{O}$ en la región de 2400 a 2300 cm^{-1} y C-N en 870 cm^{-1} en PAI. Así como, la presencia de enlaces C-I alrededor de 1214 [14] y en la región de 600 a 500 cm^{-1} , y mayor intensidad en los picos de las regiones de 3000-2850, 2300-2150 y 1500-1325 cm^{-1} en PAI/I.

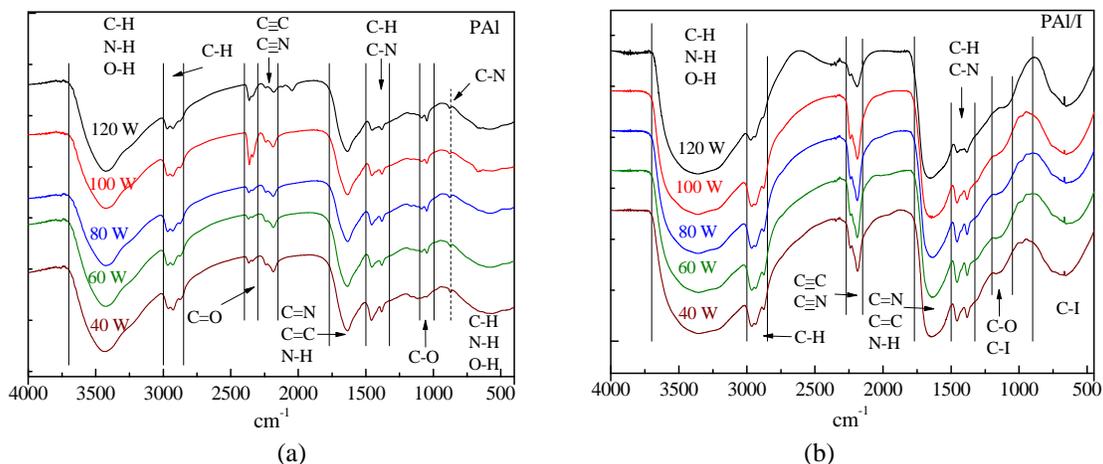


Figura 1 - Espectros IR de PAI (a) y PAI/I (b).

Morfología

PAI y PAI/I presentan crecimiento por capas compactas sucesivas. En la Figura 2 se presentan micrografías de películas individuales de ambos polímeros sintetizados a 120 W. PAI tiene espesor de 7 μm con superficie lisa con algunos gránulos de diámetro entre 0.8 y 5.4 μm , Fig. 2(a). PAI/I tiene espesor aproximado de 10 μm con superficies mucho más rugosas que el polímero sin dopar, Fig. 2(b). Dependiendo de la dimensión de las protrusiones, las superficies rugosas pueden contribuir a la hidrofiliidad.

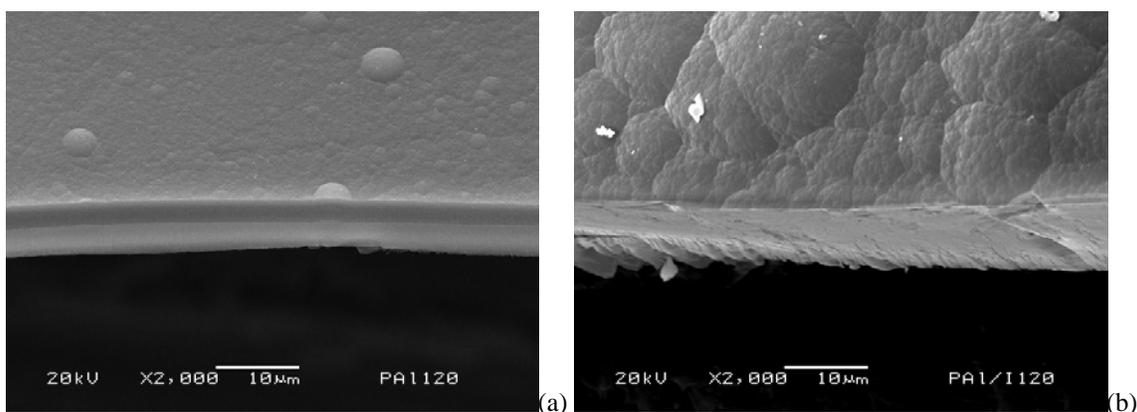


Figura 2 - Superficie de PAI (a) y PAI/I (b) obtenida por microscopía electrónica de barrido.

Angulo de Contacto

El ángulo de contacto en función de la potencia de síntesis para PAI y PAI/I se presenta en la Figura 3; los valores se encuentran entre 57-76.5° y 50-63°, respectivamente. El ángulo de contacto en PAI/I es menor entre 7° y 13.5° que el de PAI. La potencia de síntesis prácticamente no influye en el ángulo de contacto, probablemente debido a que no hay cambios significativos en la estructura del material en ese intervalo. Sin embargo, las superficies son más importantes en la interacción con los fluidos y la rugosidad promovida por los átomos de yodo reduce el ángulo de contacto en el polímero dopado.

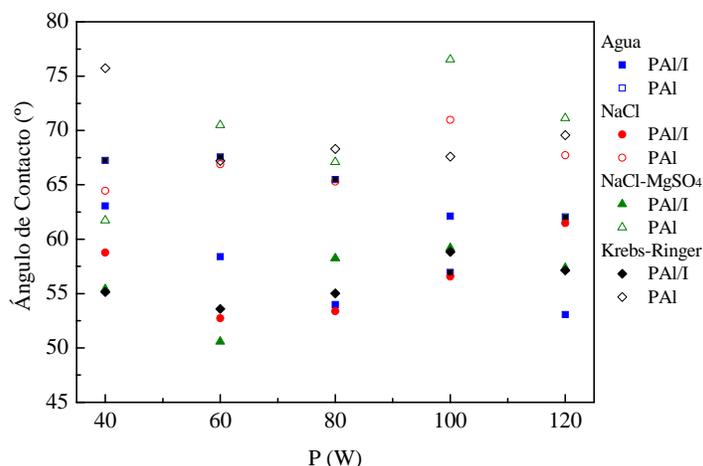


Figura 3 - Ángulo de contacto de PAI y PAI/I.

Conductividad eléctrica

En la Figura 4 se presenta la conductividad eléctrica de los materiales como función de la temperatura a las diferentes potencias de síntesis. Se observa que la conductividad eléctrica de PAI se encuentra entre 10^{-10} y 10^{-7} S/m y la de PAI/I esta entre 10^{-10} y 10^{-6} S/m. La conductividad de PAI incrementa un orden de magnitud al doparla con yodo.

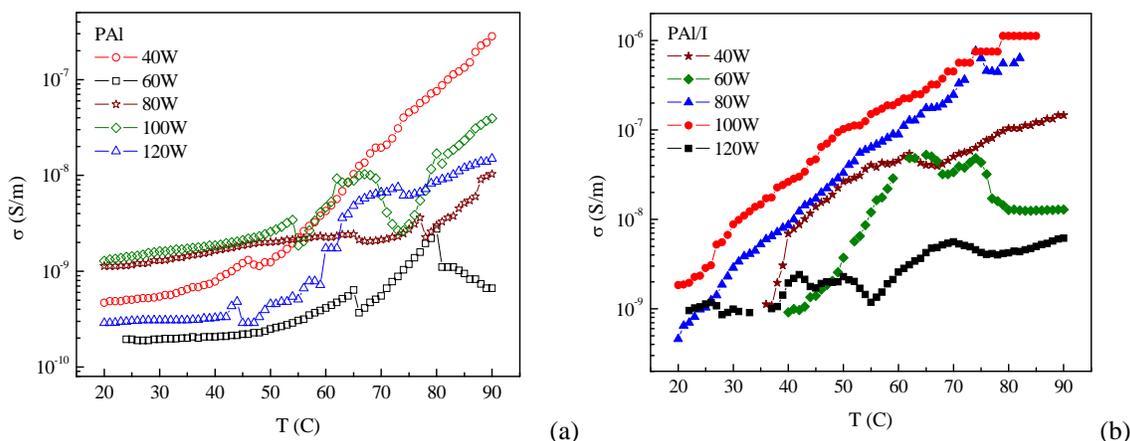


Figura 4 - Conductividad eléctrica de PAI (a) y PAI/I (b).

La energía de activación para PAI se calculó de 0.2 a 0.9 eV en el intervalo de potencia de estudio y el de PAI/I fue de 0.55 a 1.05 eV con tendencias promedio lineales crecientes. Estos valores se encuentran dentro del intervalo de la energía de activación electrónica para semiconductores orgánicos que es de 0.01 a 2.5 eV [15].

Conclusiones

Se sintetizó polialilamina y polialilamina dopada con yodo por plasma en forma de capas compactas para evaluar el efecto del dopante en las propiedades eléctricas e hidrofílicas de los polímeros. Ambos polímeros crecieron como capas compactas, pero el polímero dopado tuvo un crecimiento 3 veces mayor con superficies rugosas, mientras que las capas de PAI son más delgadas con superficies lisas y algunos gránulos.

Ambos polímeros presentan grupos funcionales como C=O, N-H y O-H los cuales ayudan a la biocompatibilidad. Los ángulos de contacto con diferentes soluciones iónicas indican que PAI y PAI/I son materiales hidrofílicos, ya que presentan ángulos menores a 76.5° , siendo PAI/I más hidrofílica que PAI.

La conductividad eléctrica de los materiales se encuentra en el intervalo de 10^{-10} a 10^{-6} S/m, en la zona de los aislantes. Las cantidades aplicadas de dopante solo incrementaron 1 orden de magnitud la conductividad de la polialilamina. Sin embargo, la energía de activación fue calculada entre 0.2 y 1.05 eV lo que la sitúa en la región de los semiconductores orgánicos. Estos valores aumentan conforme incrementa la potencia de síntesis.

El incremento en la hidrofiliidad, rugosidad y conductividad de los polímeros al doparlos con yodo le proporciona a PAI/I mayor potencial para ser utilizado como material biocompatible.

Agradecimientos

Se agradece a CONACyT por el apoyo para la realización de este trabajo con el proyecto 80735 y al C. Jorge Pérez del Prado por los análisis de microscopía electrónica de barrido.

Referencias

1. A. Choukourov, J. Kousal, D. Slavínská, H. Biederman, E.R. Fuoco, S. Tepavcevic, J. Saucedo, L. Hanley, *Vacuum*, 2004, 75, 195.
2. S.W. Myung, H.S. Choi, *Korean Journal Chemical Engineering*, 2006, 23(3), 505.
3. R. C. Ruaan, T. H.Wu, *Journal of Membrane. Science*, 1998, 138.
4. A. Choukourov, H. Biederman, D. Slavinska, L. Hanley, A. Grinevich, H. Boldryeva, A. Mackova, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(48), 23086.
5. P. Hamerli, T. Weigel, T. Groth, D. Paul, *Biomaterials*, 2003, 24, 3989.
6. Pozniak G., Bryjak I., *Desalination*, 1999, 146, 293.
7. C.C. Lin, H.C. Cheng, C.F. Huang, C.T Lin, S.Y Lee, C.S. Chen, K.L. Ou, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2010, 92A(3), 906
8. F. Poncin-Epaillard, G. Legeay, *Journal of Biomaterial Science Polymer Edn*, 2003, 14(10), 1008.
9. D. Barton, J. W. Bradley, D. A. Steele, R. D. Short, *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103, 4423.
10. E. Colín, M.G. Olayo, G.J. Cruz, L. Carapia, J. Morales, R. Olayo, *Progress in Organic Coatings*, 2009, 64, 322, 325
11. J.C. Palacios, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma del Estado de México, 2005.
12. G.J. Cruz, J. Morales, M. Castillo-Ortega, R. Olayo, *Synthetic Metals*, 1997, 88, 213.
13. G.J. Cruz, J. Morales, R. Olayo, *Thin Solid Films*, 1999, 342, 119.
14. G. J. Cruz, L.M. Gómez, G. López, J. Morales, R. Olayo, SPM, 2009, 749.
15. S. López, Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, 2002.

SINTESIS POR PLASMA DE BIOPOLIMEROS POROSOS DE DIMENSIONES NANOMÉTRICAS

M. González-Torrez^{1,2}, G.J. Cruz¹, M.G. Olayo¹, L.M. Gómez^{1,2}, O.G. López^{1,3}, C. de Jesús³, F. González³

¹Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apdo. Postal 18-1027, D.F., CP 11801, México. guadalupe.olayo@inin.gob.mx, guillermo.cruz@inin.gob.mx. ²Universidad Autónoma del Estado de México Facultad de Química. Paseo Tollocan esq. Paseo Colón, Toluca, Estado de México. C.P. 52000 merian_17@hotmail.com. ³Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico s/n, Col. ExRancho La Virgen, Metepec, Mex., CP 52140, México.

Resumen – En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de biomateriales porosos biocompatibles. Dentro de los materiales estudiados se encuentran el polipirrol, polietilenglicol y polialilamina. Estos materiales fueron sintetizados por plasma en un reactor tubular de vidrio de 9 cm de diámetro interno y 26 cm de longitud a diferentes condiciones de presión, tiempo de reacción y potencia. El procedimiento consiste en combinar materiales durante la síntesis de tal forma que queden burbujas atrapadas en matrices poliméricas. El objetivo es obtener polímeros y copolímeros con poros interconectados de diferentes tamaños, capaces de promover la adsorción y proliferación celular. Los polímeros fueron caracterizados por medio de microscopía óptica y electrónica y microanálisis elemental. Se estudiaron diferentes tamaños de poro y espesores de películas poliméricas.

Introducción

La tecnología del procesamiento por plasma de materiales actualmente permite diseñar biomateriales que tengan alguna funcionalidad adicional, como por ejemplo porosidad. Cualquier material que contenga cavidades, canales o intersticios puede ser considerado como poroso, con poros cerrados o abiertos. Los poros cerrados están aislados de sus vecinos e influyen en propiedades macroscópicas como densidad, elasticidad, resistencia mecánica y conductividad térmica. Los poros abiertos poseen canales continuos de comunicación con la superficie externa del material.

Los materiales con densidad y tamaño de poro controlados, e interconexión entre poros abiertos, tienen la posibilidad de introducir en los huecos a medicamentos o a otros agentes externos. Este tipo de materiales podrían influir en la dosificación de medicamentos, en el crecimiento celular y sostener la vascularización de tejidos en crecimiento [1]. Las células humanas tienen tamaño entre 1 y 100 μm con forma irregular, dependiendo del tejido, por lo que los poros de esta dimensión facilitarían el crecimiento de nuevo tejido dentro de ellos. Si se quieren diseñar materiales para algún tejido específico, los poros deberían ser acordes a la interacción de las células de estudio.

Este trabajo tiene el objetivo de desarrollar biomateriales porosos para incrementar la funcionalidad de materiales como polipirrol (PPy), polietilenglicol (PEG) y polialilamina (PAL). Estos materiales tienen muchos usos terapéuticos [2-5], pero la aplicación a la que se orienta este trabajo es en el estudio del restablecimiento de la comunicación en el sistema nervioso central después de una lesión severa, donde la biocompatibilidad apoyada por los grupos NH y OH juega roles fundamentales.

Sección Experimental

La formación de poros en polímeros por plasma se puede obtener combinando materiales en fase gaseosa con diferente reactividad, de tal manera que al menos uno de ellos permanezca como gas mientras el o los otros polimerizan formando sólidos. Pueden ser copolimerizaciones, polimerizaciones con dopaje, o combinaciones de ambos. Las polimerizaciones con un solo monómero usualmente producen materiales sin poros. En este trabajo se estudian PEG dopado con yodo (PEG/I) y los copolímeros PAI/PEG/yodo (PAI/PEG/I) y PPy/PEG/yodo (PPy/PEG/I).

Los polímeros fueron sintetizados en un reactor tubular de vidrio de 9 cm de diámetro interno y 26 cm de longitud. El reactor está formado en sus extremos por bridas de acero inoxidable con tres puertos de acceso cada una. A cada lado de las entradas principales se insertan electrodos de acero inoxidable con un diámetro de 7 cm, una longitud de 21.5 cm y separación de 6 cm entre ellos. Los electrodos se conectan a un generador de radiofrecuencia RFX-600 Advanced Energy. Se coloca también en la entrada un medidor de presión Pirani y un sistema de vacío constituido por una bomba Alcatel Pascal 2015C1 y un condensador Alcatel LNT 25 S para gases residuales.

Los monómeros utilizados en la polimerización fueron etilenglicol (Tecsiquim, 99.5%), alilamina (Aldrich, 95%) y Pirrol (Aldrich 98%). Los monómeros fueron colocados en recipientes separados y conectados al reactor por sus accesos. En las síntesis realizadas, el etilenglicol se mantuvo a una temperatura aproximada de 50°C.

Las condiciones de síntesis fueron: 10^{-1} mbar, 13.5 MHz y 100 W durante 180 minutos de reacción. Una vez terminada la síntesis, el polímero formado en las paredes fue hinchado con agua destilada y retirado del reactor con una espátula. Los polímeros son películas delgadas con espesores promedio de 10.9 μm para PEG-I, 9.18 μm para PPy-PEG-I y 9.03 μm para PAI-PEG-I.

Resultados y Discusión

Morfología

En la Figura 1 se observa la morfología de PEG-I con superficie lisa y capas compactas. Este polímero crece sin poros, aún cuando se dope con yodo, el cual parece unirse a las cadenas del polímero sin provocar grandes irregularidades.

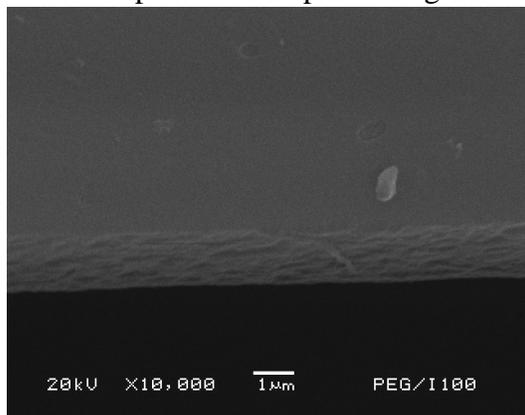


Figura 1. Morfología de PEG/I.

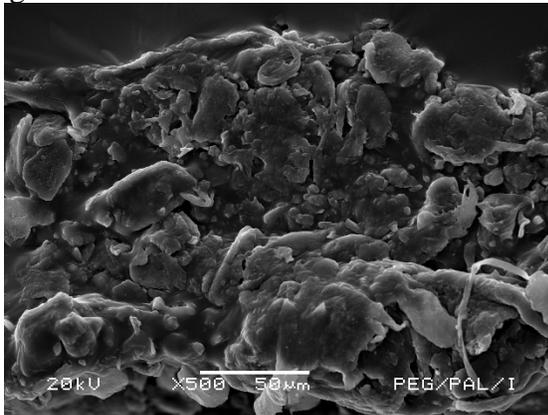


Figura 2. Morfología de PEG/PAI/I.

Sin embargo, cuando se agrega un monómero adicional, alilamina, a la síntesis de PEG/I, el copolímero resultante, PAI/PEG/I, muestra superficie irregular y varios poros, ver la Figura 2. El efecto del segundo monómero modifica el equilibrio entre el etilenglicol y el yodo en la polimerización.

Para observar el efecto de otro monómero en la síntesis de PEG/I, se adicionó pirrol para formar el copolímero PPy/PEG/I. Este material forma películas y partículas porosas en diferentes tipos y tamaño de poros. La superficie de las películas es continua, rugosa con gránulos atrapados y no muestra poros, ver Figura 3. Por otro lado, las partículas son irregulares de longitudes de varios micrómetros y poros desde 170 nm de diámetro, ver Figura 4.

Al igual que en el caso anterior, el crecimiento de PEG/I se ve afectado con la adición de un segundo monómero, el cual promovió la formación de partículas porosas. Algunos poros están en segmentos interconectados y otros están cerrados.

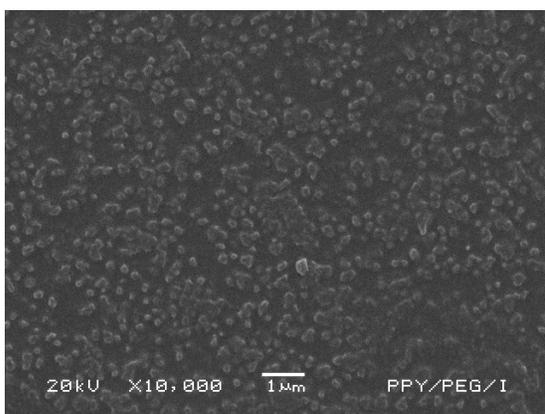


Figura 3. Morfología de películas de PPy/PEG/I.

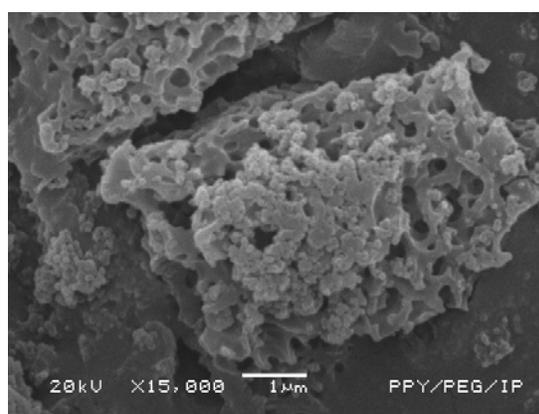


Figura 4. Morfología de partículas de PPy/PEG/I.

Estructura

Los polímeros PEG/I, PAI/PEG/I y PPy/PEG/I fueron analizados por espectroscopia infrarroja. Los espectros se muestran en la Figura 5.

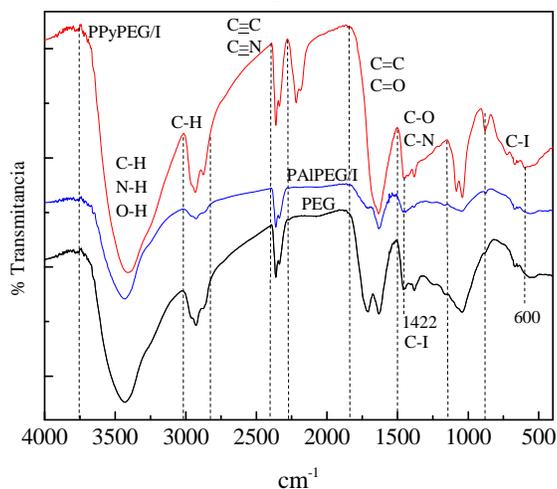


Figura 5. IR de PEG/I, PPy/PEG/I y PAI/PEG/I.

El análisis IR muestra una banda entre 3750 y 3010 cm^{-1} que corresponde a los enlaces C-H, N-H y O-H de los monómeros usados en la síntesis. En el intervalo de 2400 a 2280 cm^{-1}

se identifica una banda de enlaces múltiples $-C\equiv C$ y $C=O$. En el siguiente segmento que va de 1850 a 1505 cm^{-1} se presentan las absorciones características de $C=O$, $C=N$, $C=C$. Entre 1150 y 910 cm^{-1} se tienen vibraciones de enlaces $C=O$, $C=C$. Por último entre 910 y 825 cm^{-1} se encuentran $C=C$. Estos datos indican que los polímeros tienen los grupos OH y NH importantes en la biocompatibilidad y que la polimerización se desarrolló creando enlaces múltiples, posiblemente a costa de deshidrogenación parcial de los monómeros.

Conclusiones

Al combinar por plasma diferentes monómeros y dopantes se pueden obtener materiales poliméricos nuevos con características y propiedades diferentes de los homopolímeros individuales. Este es el caso de la síntesis por plasma de polipirrol, polietilenglicol y polialilamina dopados con yodo en diferentes combinaciones. El copolímero PPy/PEG/I es un material poroso con las aminas del pirrol y los grupos hidroxilo del etilenglicol que le pueden dar potencial biocompatibilidad en el sistema nervioso central.

Agradecimientos

Al *C. Jorge Pérez*, técnico del laboratorio de microscopía electrónica de Barrido, por su paciencia, disposición y colaboración en los análisis SEM.

Referencias

1. M.E. Navarro, Tesis de Doctorado, Universitat Politècnica de Catalunya, España, 2005.
2. A. Reza, *E-Journal of Chemistry*, 2006, 3, 186.
3. J. Morales, M. Vásquez, M.G. Olayo, G.J. Cruz, R. Olayo, XIII Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN, Memorias, 2003, 91.
4. B.R. Borgens, R. Shi, *The FASEB Journal*, 2000, 14, 27.
5. D. Alhotra, R. Singhal, *Journal of Physics*, 2003, 61(2), 331.
6. E.J. Pinzón, H.J. Martínez, A. Espinosa, P. C. Narváez, A. Pérez, *Revista Colombiana de Química*, 2006, 35(2), Print version IS SN 0120-2804.

EFFECTO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE PIRROL SOBRE LA ACTIVIDAD ELÉCTRICA DE CÉLULAS MODELO DE COMPORTAMIENTO NEURONAL

Elizabeth Pérez-Tejada^{1,3,*}, Rafael Godínez², Juan Morales³, María Guadalupe Olayo⁴, Guillermo J. Cruz⁴, Roberto Olayo³.

¹ Departamento de Química Apdo Postal 55-534, Iztapalapa, México, D.F., CP 09340, México, igepr@hotmail.com, ² Departamento de Ing. Eléctrica, gfr@xanum.uam.mx, ³ Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, jmor@xanum.uam.mx, oagr@xanum.uam.mx, ⁴ Departamento de Física, ININ, guadalupe.olayo@inin.gob.mx, guillermo.cruz@inin.gob.mx.

La modificación superficial por plasma puede usarse para generar sustratos que promuevan el crecimiento celular. Se utilizó un reactor de plasma de radiofrecuencia operado en forma continua (13.56 MHz y presión de 1×10^{-2} a 6×10^{-2} Torr) alimentado con monómero de pirrol para depositar películas delgadas sobre cubreobjetos de vidrio variando las condiciones de síntesis buscando obtener películas estables no tóxicas para cultivo de células de origen nervioso. Estas películas se utilizaron como sustratos para el cultivo de una línea que se ha usado como modelo de comportamiento neuronal que presenta actividad eléctrica si se prolifera bajo las condiciones adecuadas: NG-108 15 (hibridoma de neuroblastoma de rata y glioma de ratón). Se comparó el desarrollo de dos grupos de muestras: cultivos sembrados sobre cajas comerciales que se usaron como control y cultivos a la misma densidad inicial realizados sobre películas de pirrol depositado por plasma a diferentes tiempos de síntesis, separación entre electrodos y potencias de operación. Ambos grupos se cultivaron bajo las mismas condiciones y se fotografiaron cada 24 horas, observándose diferencias en la proliferación y morfología de las células. Para registrar el efecto de las películas poliméricas en la funcionalidad celular se usó la técnica de fijación de voltaje midiéndose la actividad de los canales iónicos. Se pudo comparar la magnitud y la cinética de los canales de sodio y de potasio de las células NG-108 15 en ambos grupos observando el efecto de las películas de polímero de pirrol.

Introducción

Las películas delgadas polimerizadas por plasma se obtienen adicionando un monómero gaseoso a un reactor, este monómero se puede ionizar proporcionando energía generando un campo electromagnético que acelera electrones que transfieren energía mediante colisiones a átomos y moléculas, estas colisiones rompen los enlaces del monómero y promueven la formación de nuevos enlaces generándose una película polimérica sobre cualquier superficie colocada previamente al interior del reactor. Las características finales de los polímeros obtenidos dependen del o de los monómeros empleados y de las condiciones de síntesis. Los polímeros obtenidos son totalmente reproducibles y no necesitan procesos de purificación, debido a que en esta síntesis no se necesitan reactivos adicionales al monómero^{1, 2}. Las películas polimerizadas tienen prometedoras aplicaciones biomédicas, como la regeneración de nervios³ y la recuperación de lesiones en médula espinal⁴. La interacción entre polímero y células se estudia en experimentos *in vitro*, donde bajo condiciones controladas se cultivan células sobre películas poliméricas y sobre sustratos comerciales para cultivo celular. Puede observarse y compararse la evolución en la proliferación y morfología de las diferentes muestras. Se han empleado películas delgadas de pirrol como sustratos para cultivo celular y resulta de especial interés su efecto sobre células nerviosas y neuronas.

Una prueba de que la función neuronal se encuentra sin alteración se obtiene al observar la presencia de la actividad eléctrica en forma de potenciales de acción. En las neuronas los potenciales de acción son generados por corrientes iónicas transmembranales; en electrofisiología se considera corriente negativa a la que entra en la célula y positiva a la que sale de ella, siendo las corrientes de Na^+ (negativas) las que producen la fase de despolarización y las corrientes de K^+ (positivas) las que producen la fase de repolarización durante un potencial de acción. La técnica de registro de esta actividad se conoce como fijación de corriente y consiste en aplicar a una célula a través de un micro electrodo pulsos fijos de corriente negativos a los que la célula responde con cambios de voltaje. En cada registro se aplican series de pulsos cada vez menos negativos y se registran los cambios que inducen en el potencial de la membrana celular. Inicialmente al aumentar el potencial de membrana se provoca la hiperpolarización de la célula, con pulsos sucesivos pasa por el potencial de reposo y entra en una región de despolarización donde permite el paso de Na^+ (pendiente positiva); solo si la célula llegara a alcanzar un potencial umbral disparará un potencial de acción tras de lo cual permitirá el paso de K^+ y pasará a una región de repolarización donde la pendiente es negativa. Para evaluar la función neuronal es importante estudiar también las corrientes iónicas; en este caso se evalúa la magnitud y el curso temporal del comportamiento de los canales de Na^+ y de K^+ . Como a mayor diferencia de potencial se tiene una menor cantidad de canales abiertos, inicialmente se fija el voltaje en un valor que permita asumir que la totalidad de los canales estén cerrados y después se aumenta el voltaje en pulsos rectangulares sucesivos hasta conseguir que la célula abra gradualmente sus canales iónicos; primero se abren los canales de Na^+ , después abre los canales de potasio.

Sección Experimental

En un reactor de plasma de radiofrecuencia a baja presión con electrodos aislados (Ver la Figura 1), se sintetizaron películas delgadas a partir de monómero de pirrol (PPP) a diferentes condiciones sobre la superficie de cubreobjetos convencionales de vidrio. 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 1/2" de espesor. La placa inferior está soldada para resistir alto vacío y la tapa superior se sella con el cuerpo mediante un empaque de neopreno. En el interior del cilindro hay dos discos de acero inoxidable de 12 cm de diámetro por 1/2" de espesor que funcionan como electrodos, uno de ellos está fijo en la parte inferior del reactor y conectando a tierra y tiene una entrada conectada a una bomba de vacío BC Edwards con un condensador de nitrógeno líquido. El otro electrodo está acoplado a la tapa mediante un soporte de teflón que permite regular la distancia entre ambos electrodos. El reactor opera a 13.56 MHz y 6×10^{-2} Torr, y en la tapa contiene entradas para un medidor de presión Pirani y la alimentación del o los monómeros. Se limpiaron cubreobjetos de vidrio (Corning, 22 mm x 22 mm) con acetona y se fijaron sobre el electrodo inferior, se ajustó la separación entre los electrodos (1 cm y 3 cm), se encendió la bomba hasta alcanzar presiones del orden de 10^{-1} Torr, 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) y en su caso se adicionó yodo (Aldrich) de forma continua según la muestra por 15 minutos o 25 minutos, controlando la potencia de operación (10 W, 20W, 30W y 50W).



Figura 1. Reactor de plasma de electrodos aislados

Después del tratamiento, se apagó el reactor y se conservó cerrado durante 30 minutos antes de recuperar las muestras. A tiempos cortos de operación se obtienen cubreobjetos recubiertos con una película delgada a la que se le midió ángulo de contacto y se le analizó usando espectroscopia infrarroja de reflectancia total atenuada (ATR-IR).

Tabla 1. Relación de películas poliméricas delgadas sintetizadas, empleadas para cultivo de NG 108-15 y registro de actividad eléctrica.

Monómero (s)	Muestra	Potencia de operación / W	Tiempo de depósito /min.	Separación entre electrodos / cm
Pirrol	PPPy_20151	20	15	1
Pirrol	PPPy_30153	30	15	3
Pirrol	PPPy_50153	50	15	3
Pirrol, yodo	PPPy-I_30153	30	15	3

Los cubreobjetos de vidrio recubiertos se expusieron en ambiente estéril por 8 horas a una lámpara de luz UV para eliminar cualquier microorganismo que pudieran haber adquirido durante la manipulación al extraer las muestras del reactor. Después y siempre en condiciones de esterilidad se colocó cada muestra en una caja petri de 35 mm estéril pero sin tratamiento para cultivo. Las células NG 108-15 (ATCC No. HB-12317) se resuspendieron y contaron usando una cámara de Neubauer, se llevaron a una concentración conocida y se sembraron con técnicas de microcultivo solo sobre la película y en cajas comerciales que se utilizaron como control (SARST 35 mm). Cada 48 horas se cambió el medio de cultivo (DMEM 12100-038, 10% de suero bovino fetal GIBCO 16000, 1% de antibiótico- antifúngico GIBCO 15240 y 1% de L-Glutamina GIBCO 2762). Todas las muestras se mantuvieron en una incubadora a 37°C en una atmósfera con 5% de CO². Se fotografió cada muestra en diferentes zonas mediante un microscopio invertido y un sistema digital de captura de imágenes acoplado; posteriormente se analizaron las imágenes para comparar morfológica y cuantitativamente la evolución de los cultivos y el efecto que les provocaron los diferentes sustratos, La Figura 2 ilustra el tipo de imágenes obtenidas.



Figura 2. Células NG 108-15, cultivadas sobre caja comercial (a), PPPy_20151 (b) y PPPy-I_30153 (c)

Se realizaron registros de potenciales de acción y de canales iónicos de todas las muestras, para estudiar si las películas poliméricas provocan efectos en la funcionalidad celular. Se substituyó el medio de cultivo por solución extracelular de mamífero y se llevaron las cajas al arreglo experimental que consiste en un microscopio invertido, una computadora, un amplificador AXOPATCH 200 A, micropipetas (PG 52165-4) preparadas en un equipo de calentamiento y estirado horizontal en cuatro pulsos (Sutter Instrument Co., Modelo P-97) que se llenaron con solución intracelular de mamífero y a las que se insertó un micro electrodo de plata-cloruro de plata (Ag-AgCl). Las células se pincharon usando un arreglo de micromanipuladores. Se utilizó un potencial de mantenimiento de -80 mV y los pulsos para medir potenciales de acción fueron de 10nA. Para el registro de datos se usó el programa P-Clamp y el análisis se realizó en el programa basado en MathLab “Herramientas para el análisis y procesamiento de señales electrofisiológicas a nivel celular” diseñado para la UAM-I por la MC Mónica Moreno Rodríguez.

Resultados y Discusión

Las Figuras 3 a 5 muestran potenciales subumbrales provocados por pulsos de corriente, al aumentarlos se alcanza el voltaje umbral y se dispara el potencial de acción tanto en los controles como en las células cultivadas sobre PPPy y PPPy-I. En las Figuras 3 y 4 se observa que el curso temporal de disparo es similar en las células control y en las cultivadas sobre PPPy 20151 (alrededor de los 19 ns). El disparo de los potenciales de acción también se presenta, pero ocurre con posterioridad (a los 48 ns) en las películas de PPPy 30253 y en las de PPPy-I 30153 (Figura 5).

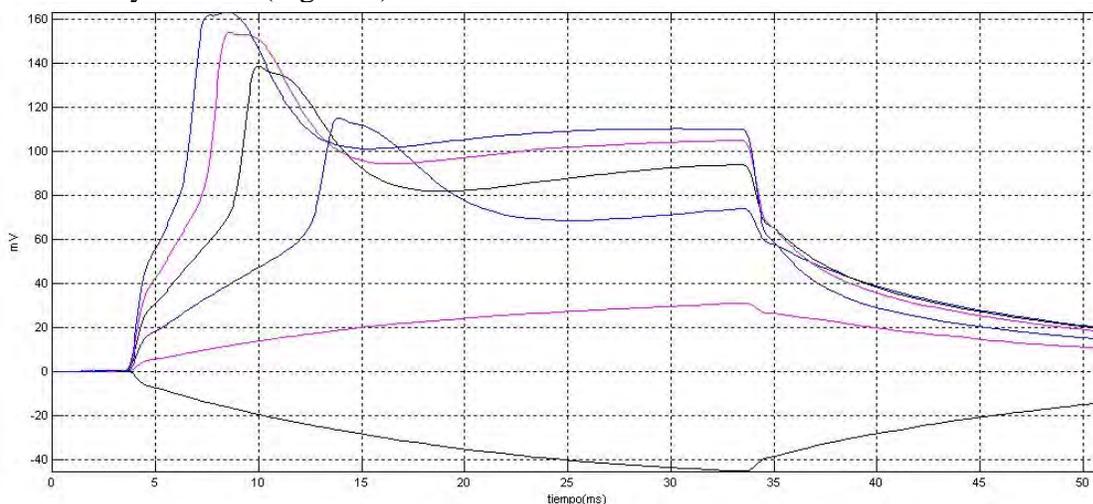


Figura 3. Potenciales de acción de célula NG 108-15 cultivada sobre caja petri.

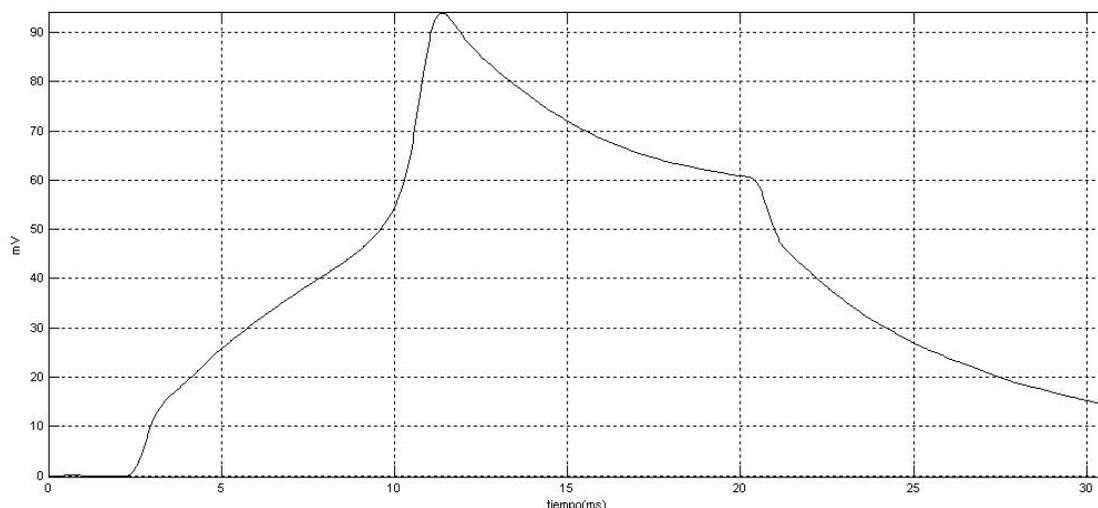


Figura 4. Potencial de acción de célula NG 108-15 cultivada sobre PPPy_20151, detalle de un pulso que muestra un potencial de acción a los 12 ms, semejante a los registrados en los controles.

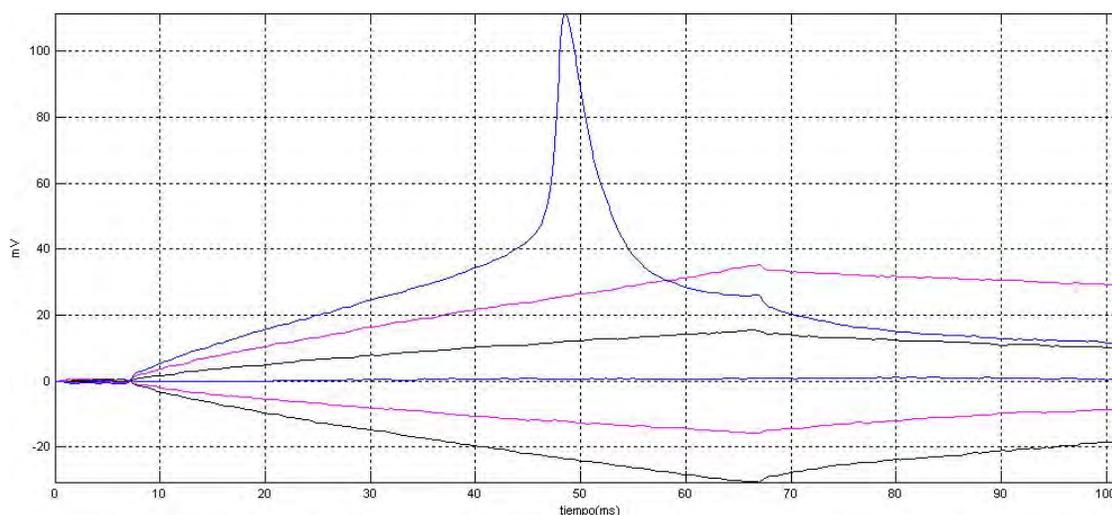


Figura 5. Potencial de acción de célula NG 108-15 cultivada sobre PPPy-I_30153, el pulso superior muestra un potencial de acción a los 49 ms.

La actividad de los canales iónicos fue similar en todas las muestras (Figuras 6 a 8; los canales de Na se activaron entre los 10 ms y los 15 ms, donde inició la apertura de los canales de K^+ que se mantuvieron activos hasta los 60 ms en todos los casos. Si bien la magnitud de los canales fue menor en las células cultivadas sobre polímero de pirrol.

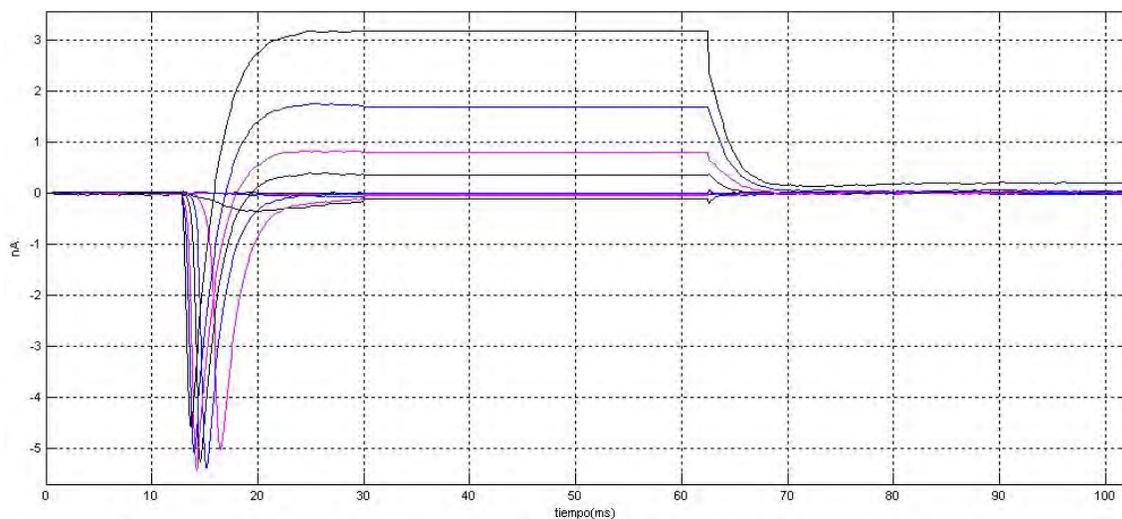


Figura 6. Canales de Na^+ y de K^+ de célula NG 108-15 cultivada sobre caja petri.

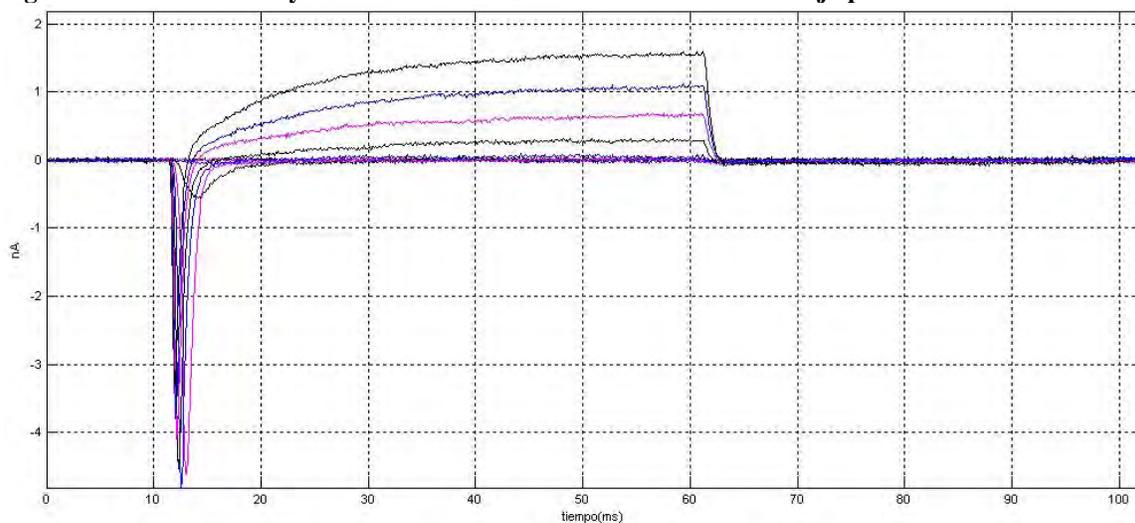


Figura 7. Canales de Na^+ y de K^+ de célula NG 108-15 cultivada sobre PPPy_20151.

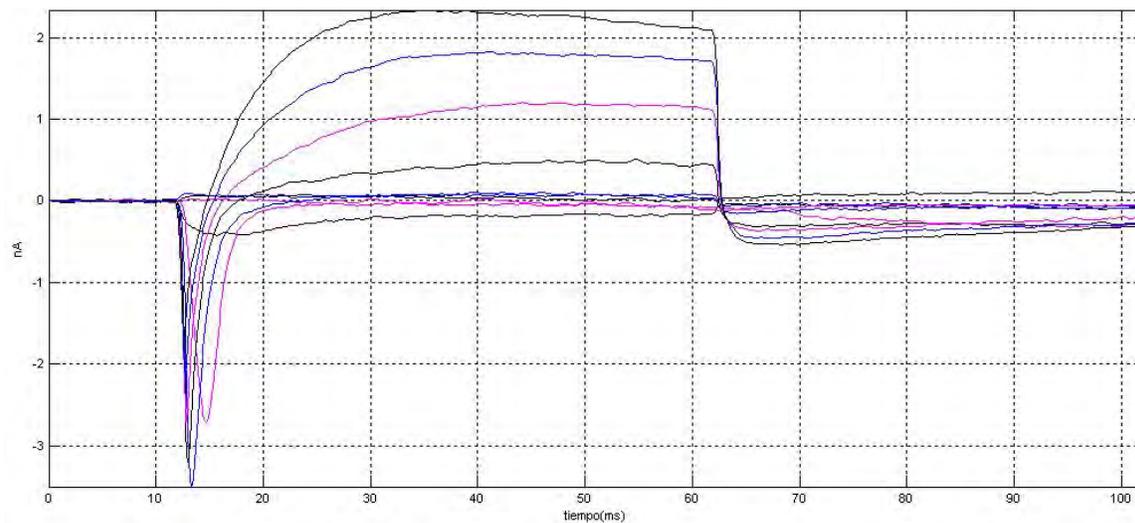


Figura 8. Canales de Na^+ y de K^+ de célula NG 108-15 cultivada sobre PPPy-I_30153.

Conclusiones

Se mostró que al utilizar el registro de actividad eléctrica como prueba de funcionalidad sobre células aceptadas como modelo de comportamiento neuronal, las películas delgadas de pirrol y pirrol yodo sintetizadas por plasma no bloquean la actividad eléctrica de las células. Las células NG 108-15 dispararon potenciales de acción y presentaron actividad de canales de Na^+ y de K^+ , semejantes cuando se cultivaron sobre cajas petri comerciales y sobre películas poliméricas delgadas de pirrol y de pirrol yodo. El curso temporal fue similar al control en la mayoría de las muestras. Las diferencias en cursos temporales y magnitud se encuentran bajo análisis.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT-México por el apoyo parcial a través de los proyectos 47467 y 52411.

Referencias

1. F.S. Denes; S. Manolache, *Prog. Polym. Sci.* 2004, 29, 815–885.
2. D. Klee, H. Höcker, *Advances in Polymer Science*, 2000, Vol. 149, 1-57.
3. U.M. Krishnan , S. Sethuraman, *Journal of Biomedical Science*, 2009, 16:108.
4. R.Olayo, C. Ríos, H.Salgado-Ceballos, G. J. Cruz, J. Morales, M.G. Olayo, M. Alcaraz-Zubeldia, A. L. Alvarez, R. Mondragon, A. Morales, A. Díaz-Ruíz, *J Mater Sci: Mater Med*, 2008, 19 (2): 817-826.
5. P. Castellanos, R. Godínez, J. Jiménez, V. Medina, *Electrofisiología humana. Un enfoque para ingenieros*, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, 1997.
6. E. Pérez-Tejada en XXII Congreso SOPOME, 2009, CD.