

SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO



Sociedad Polimérica
de México, A.C.



*Coatzacoalcos, Veracruz del 6 al 9 de
noviembre de 2013.*

XXVI Congreso Nacional de la S.P.M.

Información Legal:

SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO, Año 12, No. 12, enero – diciembre 2013, 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, 16 de enero de 2014.

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.

SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO



Sociedad Polimérica
de México, A.C.



Coatzacoalcos, Veracruz, 2013

XXVI Congreso Nacional de la S.P.M.

COMITÉ EDITORIAL

*Manuel de Jesús Aguilar-Vega, Beatriz
García-Gaitán y José Alfredo Tenorio-López*

PATROCINADORES



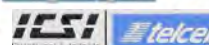


XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

XXVI Congreso Nacional De La Sociedad Polimérica De México

Coatzacoalcos, Veracruz

Del 6 al 9 de Noviembre del 2013



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Comité organizador

Nacional

Presidente: Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega
Secretario: Dra. Beatriz García Gaitán
Tesorero: Dr. Gonzalo Canche Escamilla
Asuntos Académicos: Dr. Antonio Martínez Richa
Desarrollo Tecnológico: Dr. Eduardo Mendizabal Mijares
Relaciones Industriales: Dr. Enrique Saldivar Guerra
Publicaciones: Dr. Angel Licea Claverie

Comite Local

Presidente: Dr. José Alfredo Tenorio López
Secretaria: M. en C. María de Lourdes Nieto Peña
Secretario: Dr. Miguel Ángel Ríos Enríquez
Tesorera: I.Q. María del Carmen Chairez López
Relaciones Industriales: M. en C. Roberto Sánchez Cortés
Enlace Académico: Dra. Patricia Pavón Orozco
Revisor Técnico: Dr. Rodolfo Flores Flores (Pemex PPQ)
Revisor Técnico: Dr. José Eduardo Terrazas Rodríguez
Revisor Técnico: Dr. Eduardo Vivaldo Lima
Logística: M. en C. Florentino Sánchez Portilla
Difusión: Lic. Cecilia Escribano Reyes
Vocal: Dra. María Concepción Barrera Domínguez
Vocal: Dr. Benoît Aguste Roger Fouconnier
Vocal: Ing. Fernando Cancino Cancino
Colaborador: M. en C. Guadalupe Pinette Medina
Colaborador: M. en C. María del Carmen Cuevas Díaz
Colaborador: Leyla Samantha Suarez Ordaz
Colaborador: David Martínez Tello
Colaborador: Villaamil Richeliev Reyes Suarez
Colaborador: Hugo Ramírez Pineda
Colaborador: Raúl Canseco Cirilo
Colaborador: Juan Carlos Hernandez Martinez
Colaborador: Florencio David García Morales
Colaborador: Ivan Rocha Valdivieso
Colaborador: Alondra del Carmen Castellanos Jiménez

Diseño y Edición

Alondra del Carmen Castellanos Jiménez
Juan Carlos Hernandez Martinez



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

XXVI Congreso Nacional De La Sociedad Polimérica De México

Coatzacoalcos, Veracruz

Del 6 al 9 de Noviembre del 2013

CONTENIDO

PROGRAMAS RESÚMENES MEMORIAS



Waters
THE SCIENCE OF
BLE™



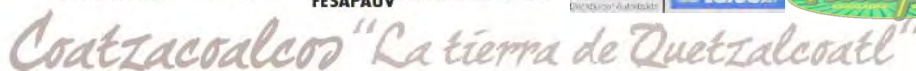
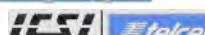
Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"





Contenido

Programas	13
Conferencias Magistrales.....	18
Carteles	20
Contribuciones	26
Resúmenes.....	35
Películas electrospinning de PGA con nanopartículas de TiO ₂	36
Preparación por electrohilado coaxial y caracterización de membranas de acetato de celulosa-poli (vinil pirrolidona)-epicatequina con aplicación en ingeniería de tejidos.....	37
Extensómetro Biológico	38
Electrohilado sin aguja	39
A chemo-enzymatic route to the syntheses of degradable polyester-urethanes bearing amino-acids moieties	40
Estudio XPS de la modificación estructural de polipirroles sometidos a irradiación gamma.....	41
Recubrimientos por plasma de polianilina en sustratos de acero inoxidable y nitinol	42
Porosidad obtenida por liofilización en Polímeros de Etilenglicol, Alilamina y Pirrol	43
Hidrogeles híbridos constituidos de poliuretano, sílice y colágeno	44
Copolímeros nanoparticulados de etilenglicol-pirrol sintetizados por plasma	45
Simulación y modelado para el procesamiento de un biomaterial en un extrusor de doble husillo corrotante	46
Swelling kinetics and thermal behavior of chitin and chitosan thin films	47
Inmovilización de las proteínas albúmina y agregado sobre superficies poliméricas obtenidas por plasma.....	48
Andamios electro hilados de pga y plla recubiertos de ppy-i para cultivo de células de piel.	49
Uso de polímeros de pirrol como implantes en lesiones traumáticas de médula espinal.	50





Estudio del efecto de la orientación sobre la morfología de nanofibras de plla: dispersión de rayos-x a bajo ángulo (saxs) 51

Andamios generados mediante electrohilado, modificados por plasma y evaluados mecánicamente para la regeneración de tejido cartilaginoso articular..... 52

Diseño de una matriz extracelular polimérica temporal para ingeniería de tejidos 53

Fabricación y caracterización biológica de matrices compuestas de polímeros-hidroxiapatita cubiertas con polipirrol para su uso como andamios en tejido óseo..... 54

Diseño y construcción de un dispositivo versátil para la caracterización mecánica y/o estímulo de biomateriales y tejidos..... 55

Evolución de estados químicos en polímeros por plasma..... 56

Structural analysis and mechanics reaction of chitosan/pvp/mimosa tenuiflore 57

Estudio del efecto de percolación eléctrica en un material compuesto PE/PPy..... 58

Preparación y caracterización de membranas por la técnica de electrohilado, compuestas por polimetilmetacrilato y dióxido de titanio 59

Polimerización química in situ de polipirrol en las membranas fibrosas poliméricas obtenidas al azar y alineadas por electrohilado 60

Adsorción y desorción del complejo cobre-yoduro sobre membranas de acetato de celulosa– polímeros electroconductores..... 61

Preparación y caracterización de mezclas de polietileno de baja densidad con poli(ácido láctico) 62

Preparación y caracterización de películas extruidas de poli(ácido láctico) y quitosano..... 63

Preparación y caracterización de mezclas extruidas de polietileno de baja densidad y quitosano modificado con poli(ácido láctico)..... 64

Synthesis and characterization of poly(acrylamide-co-silver acrylate) 65

Caracterización de compósitos biodegradables de almidón termoplástico reforzados con partículas de madera de Eucalipto 66

Síntesis de matrices organometálicas de TiO/PPy sintetizadas por plasmas de vapor de agua 67

Efecto de la polifenilsulfona en las propiedades mecánicas de resinas epoxídicas de DGEBA con DDM y DDS..... 68

Composite plástico-madera, utilizado en restauración de esculturas de madera 69

Aprovechamiento del hule de llantas de desecho, en la obtención de nuevas formulaciones ahuladas 70





Rotomoldeo de composites a base de fibras naturales.....	71
Recubrimientos de poliuretano autorreparables	72
Thin film composites with polyaryleneoxindoles by Langmuir-Blodgett technique.....	73
Síntesis química de polipirrol en presencia del ácido l-glutámico y la l-serina	74
Preparación y caracterización de mezclas de polipropileno y quitosano obtenidas por extrusión	75
Síntesis y caracterización de nanopartículas híbridas de sílica y polimetacrilato de metilo (PMMA) mediante polimerización en emulsión y su utilización en materiales compuestos dentales.....	76
Modificación superficial de membranas de poliamida aromática por medio de polímeros sintetizados por plasma.	77
Auto ensamblaje de copolímeros anfifílicos en bloque por spin coat. Determinación de las condiciones óptimas	78
Evaluación de materiales compuestos de poli(acrilonitrilo-co-butadieno) con polipirrol para su aplicación como sensores de esfuerzos.....	79
Polimerización de estireno en una emulsión Pickering	80
Caracterización fisicoquímica de hidroxiapatita silanizada para su uso en la preparación de cementos óseos	81
Preparación de un sustituto de piel sintético	82
Preparación y caracterización de composites de tps/ fibra de agave	83
Nanocompuestos base poliestireno de alto impacto (HIPS)/MWCNT: efecto de la microestructura de la fase dispersa en el HIPS sobre la concentración crítica de percolación	84
Obtención y caracterización de materiales compuestos de nanotubos de carbono (NTC) y polimetacrilato de metilo (PMMA).....	85
Influencia del tamaño de las nano-partículas de poli(láctido-co-glicólido) sobre la estabilidad coloidal de los látices durante almacenamiento.....	86
Síntesis y caracterización térmica/morfológico del copolímero ácido (l-láctico/glicólico) hibridizado con sílica mesoporosa	87
Nanocompuestos de poliolefinas/nanopartículas metálicas, caracterización de liberación de plata y propiedades antibacterial	88
Nanocompuestos eva/almidón: preparación y caracterización estructural	89
An approach to decouple differential equations: Modeling the semicontinuous heterophase polymerization of poly(n-butyl methacrylate) as a case example.....	90



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"





Estudio de la influencia de las variables de proceso en el pretratamiento organosolv del bagazo de la caña de azúcar para la obtención de etanol.....	91
Formulación y estudio de mezclas cementantes adicionando polietilentereftalato reciclado para la elaboración de materiales para la industria de la construcción.....	92
Estudio de la degradación de Poli(3-hidroxitbutirato-co-3-hidroxitvalerato) por análisis térmico, bacteriológico y oxo-biodegradación.....	93
Aprovechamiento Integral de Residuos Agroindustriales 1. Obtención de fibras insolubles a partir de biomasa residual generada de un proceso de extracción de jugo y concentrado de naranja (Citrus Sinesis)	94
Adsorción de plomo a partir de compuestos espumados recubiertos con quitosana a base de polietileno de alta densidad reciclado y fibra de agave	95
Sulfato de quitosana utilizado como agente adsorbente del colorante azoico rojo 40	96
Linear oscillatory dynamics of flexoelectric membranes embedded in viscoelastic media with applications to outer hair cells.....	97
Efecto de las condiciones de procesamiento sobre las propiedades reológicas en fundido de materiales compuestos termoplásticos reforzados con nanoarcilla.	98
Calorimetría en línea vs. medición de flujo de etileno en la polimerización vía metallocenos	99
Copolimerización de isopreno con monómeros vinílicos polares: Relaciones de reactividad	100
Estudio del efecto de compuestos boranos de tipo iónico y no iónico en la polimerización de etileno empleando el sistema catalítico Cp ₂ ZrCl ₂ /MAO.....	101
Polimerización de butadieno empleando un sistema catalítico binario basado en Neodimio: estudio del efecto de las condiciones de activación y tipo de alquil-aluminio sobre la actividad catalítica y propiedades finales.....	102
Degradación de Botellas de PET	103
Modificación de polisiloxanos con grupos polares.....	104
Estudio Difusivo y Físicoquímico de un Poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano) Funcionalizado .	105
Liberación de amoxicilina a partir de submicro/nanoestructuras de polianilina/ácido-L-glutámico, en redes interpenetradas formadas por poli(acrilamida).....	106
An approach to decouple differential equations: Modeling the semicontinuous heterophase polymerization of poly(n-butyl methacrylate) as a case example.....	107
Obtención del ácido poliláctico utilizando una zeolita (mordenita) como catalizador	108
Caracterización del poli (3-hexiltiofeno) sintetizado en microondas y por el método	109



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"





Diseño, síntesis y caracterización de nuevas poliimididas a base de pireno.....	110
Control de la estructura interna de la polianilina usando alcoholes lineales de cadena corta mediante polimerización en dispersión	111
Caracterización Térmica y electroquímica de un derivado de quitosano sulfonatado	112
Síntesis y caracterización del poli (etilenmetimetacrilato) y su aplicación como polímero electrolito.....	113
Análisis de sistemas de copolimerización base acrilonitrilo para la obtención de fibras de carbón....	114
Efecto del ph en la liberación de acetaminofen desde hidrogeles de hec/paam.....	115
Síntesis y caracterización de hidrogeles de poli(acrilamida-co-2 acrilamido-2-metil-propanosulfónico ácido).....	116
Estudio de la Morfología del Polietileno de Alta Densidad Obtenido con Catalizadores Zirconocenos en Fase Homogénea.....	117
Validity of the terminal model for copolymer composition in the nitroxide mediated copolymerization	118
Síntesis de terpolímeros basados en estireno mediante polimerización en miniemulsión útiles como soportes para metalocenos aplicados a la polimerización de etileno	119
Látex biocompatible de poliacetato de vinilo-polialcohol vinílico obtenido mediante polimerización en heterofase para recubrimiento de frutas	120
Síntesis y caracterización de membranas preparadas a partir de poliuretanos urea con extendedores de cadena aromáticos.....	121
Obtención de andamios tubulares de poli(ácido láctico) utilizando el método de electrohilado	122
Síntesis enzimática y propiedades térmicas de copolímeros de lactonas producidos vía polimerización por apertura de anillo	123
Preparación de nanocompuestos poliméricos empleando un extrusor como reactor de polimerización	124
Síntesis y caracterización de copoliámidas flexibles aromáticas para su posible uso como membranas de intercambio protónico en celdas de combustible tipo pem.....	125
Obtención de polipirrol mediante polimerización en heterofase en proceso semicontinuo y por lotes	126
Low-speed model of nonisothermal coextrusion fiber spinning	127
Chemistry computational applied to analysis of tannin and flavonoid of mimosa	128
tenuiflore plant	128





Aplicación del modelo de austin 1 (am1) en la determinación de propiedades estructurales de la glibenclamida y soluciones de glibenclamida/agua..... 129

Caracterización estructural de la metformina y soluciones de metformina/agua mediante métodos híbridos de química computacional..... 130

Estudio de degradación térmica y por irradiación uv de películas de polietileno de alta densidad 131

Análisis de la polimerización radicalica por transferencia de átomo activada por microondas de metracrilato de metilo y estireno usando herramientas de modelación 132

Hacia la modelación de la síntesis de hidrogeles con HEMA y otros entrecruzantes: comparación con datos experimentales 133

Determinación de cambios en la estructura de la albumina en complejos de polielectrolitos por espectroscopia raman..... 134

Exploración de la adsorción de un polielectrolito sobre superficies cargadas y neutras por microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) 135

Extracción y caracterización de celulosa en diferentes muestras de papel 136

Análisis de la degradación de la cera utilizada en el proceso de investment casting 137

Producción de Polietileno de Alta Densidad mediante el uso de un nuevo catalizador de polimerización..... 138

Modelación de la cinética de polimerización radicalica. Desarrollo de una ecuación para estimar el coeficiente de terminación 139

Estudio de distintas descargas en función de la geometría de los electrodos para plasma atmosférico 140

Asimetría en el comportamiento mecánico de dos adhesivos epóxicos estructurales..... 141

Estudio de la amidización de películas de quitosano mediante espectroscopia infrarroja..... 142

Estudio de la morfología del polietileno de alta densidad obtenido con catalizadores zirconocenos en fase homogénea..... 143

Effect morphological and structural of CdS thin film growth on different substrates by radio frequency. 144

Modelado y simulación del sistema de terpolimerización estireno-nbutilacrilato-acrilonitrilo por ATRP 145

Elaboración de un electrodo para oxígeno disuelto empleando materiales de bajo costo 146

Polymeric nanofiber scaffolds; Characterization and Modeling..... 147



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"





Evaluación de la adsorción de cu(ii) con quitosano-poli(vinil alcohol) en flujo continuo a diferentes alturas de lecho.....	148
Remoción del colorante rojo no.2 en condiciones dinámicas mediante un biopolímero de quitosano-celulosa	150
Effect of extrusion-sonication on flame retardant polypropylene rheology.....	151
MEMORIAS EN EXTENSO	152
Extensómetro para tejidos biológicos	153
Raúl Montiel ¹ , Erika Galicia.....	153
Sistema de producción de electrohilado sin aguja	158
Inmovilización de las proteínas albúmina y agregano sobre superficies poliméricas obtenidas por plasma.....	164
Estudio del efecto de la orientación sobre la morfología de nanofibras de plla: dispersión de rayos-x a bajo ángulo (saxs)	169
Diseño y construcción de un dispositivo versátil para la caracterización y/o estímulo de biomateriales y tejidos.....	176
Structural analysis and mechanics reaction of chitosan/pvp/mimosa tenuiflora using computational chemistry	183
Síntesis y caracterización de poli(acrilamida-co-acrilato de plata).....	189
Caracterización de compósitos biodegradables de almidón termoplástico reforzados con partículas de madera de eucalipto	195
Composite plástico-madera, utilizado en restauración de esculturas de madera	202
Obtención y Caracterización de Materiales Compuestos de Nanotubos de Carbono y Polimetacrilato de Metilo.....	208
Utilización del hule de llantas en desuso, en la obtención de nuevas formulaciones ahuladas	214
Síntesis y caracterización de nanopartículas híbridas de sílica y polimetacrilato de metilo (PMMA) mediante polimerización en emulsión y su utilización en materiales compuestos dentales.....	220
Autoensamblaje de copolímeros anfifílicos en bloque por SPIN COAT. Determinación de las condiciones óptimas.	226
Polimerización de estireno en emulsión estabilizada por una mezcla de [ctab]-[sio ₂] en presencia de nacl.....	233





Caracterización fisicoquímica de hidroxiapatita silanizada para su uso en la preparación de cementos óseos	239
Síntesis y caracterización de membranas preparadas a partir de poliuretanos urea con extendedores de cadena basados en diaminas aromáticas.	246
Influencia del tamaño de las nano-partículas de poli(láctido-co-glicólido) sobre la estabilidad coloidal de los látices durante almacenamiento.....	253
Nanocompuestos EVA/Almidón: Preparación y caracterización estructural.	260
Influencia del tipo de ácidos en el pretratamiento organosolv del bagazo de caña de azúcar para la producción de bioetanol.....	266
Formulación y estudio de mezclas cementantes adicionando polietilentereftalato reciclado para la elaboración de materiales para la industria de la construcción	274
Adsorción de plomo a partir de compuestos espumados recubiertos con quitosana a base de polietileno de alta densidad reciclado y fibra de agave	282
Efecto de las condiciones de procesamiento sobre las propiedades reológicas en fundido de materiales compuestos reforzados con nanoarcilla	288
Calorimetría en línea vs. Medición de flujo de etileno en la polimerización vía metallocenos	295
Estudio del efecto de compuestos boranos de tipo iónico y no iónico en la polimerización de etileno empleando el sistema catalítico Cp2ZrCl2/MAO	310
Polimerización de butadieno empleando un sistema catalítico binario basado en Neodimio: estudio del efecto de las condiciones de activación y tipo de alquil-aluminio sobre la actividad catalítica y propiedades finales.....	319
Degradación de poli (etilen tereftalato) con etilen carbonato e hidróxido de potasio.....	327
Estudio Difusivo y Fisicoquímico de un Poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano) Funcionalizado .	334
Caracterización del poli (3-hexiltiofeno) sintetizado en microondas y por el método sugimoto	348
Caracterización Térmica y electroquímica de un derivado de quitosano sulfonatado	356
Efecto del pH en la liberación de Acetaminofen desde hidrogeles de Poli(Hidroxietilcelulosa-co-acrilamida)	363
Obtención de andamios de poli(ácido láctico) utilizando el método de electrohilado.....	369
Síntesis enzimática y propiedades térmicas de copolímeros de lactonas producidos vía	376
polimerización por apertura de anillo	376



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



Síntesis de Nano partículas de CuO y ZnO y preparación de nano compuestos a base de MBS mediante polimerización vía extrusión reactiva..... 383

Síntesis y caracterización de copoliámidas flexibles aromáticas para su posible uso como membranas de intercambio protónico en celdas de combustible tipo pem..... 393

Modelo de Coextrusión no isotérmico de una fibra acoplado el proceso de cristalización inducido por el flujo extensional sobre el fluido viscoelástico 400

Chemistry computational applied to analysis of tannin and flavonoid of *mimosa tenuiflora* plant 408

Aplicación del modelo de austin 1 (am1) en la determinación de propiedades estructurales de la glibenclamida y soluciones de glibenclamida/agua..... 413

Caracterización estructural de la metformina y soluciones de metformina/agua mediante métodos híbridos de química computacional..... 420

Análisis de la polimerización radicalica por transferencia de átomo activada por microondas de metacrilato de metilo y estireno usando herramientas de modelación..... 425

Hacia la modelación de la síntesis de hidrogeles a partir de HEMA con DEGDMA y otros entrecruzantes: comparación con datos experimentales. 435

Producción de Polietileno de Alta Densidad mediante el uso 444

de un nuevo catalizador de polimerización 444

Polymeric nanofiber scaffolds; Characterization and Modeling..... 452

Ultimos avances en el análisis de distribución de pesos moleculares de polímeros por cromatografía 453

Estudio comparativo de las propiedades mecánicas de morteros aligerados elaborados con nanocompuestos espumados de PEAD y concretos aligerados elaborados con escamas de PEAD reciclados 455

Evaluación de las propiedades mecánicas en composites híbridos PE-Pino/Coco..... 462

Nucleation and growth of ZnO nanowires thin films by SEM 469



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS COATZACOALCOS

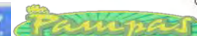


XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Programas



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS

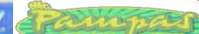
Programa general



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

MIÉRCOLES 6 DE NOVIEMBRE DEL 2013			
ACTIVIDAD	HORARIO	COMENTARIOS	SALÓN
Registro	2:00-5:00 PM		VESTÍBULO
Inauguración	5:00-5:30 PM		ZOQUE
Conferencia Plenaria Dr. Jean Yves Cavaille	5:30-6:30 PM	Could architected multifunctional polymers contribute to energy saving?	ZOQUE
Brindis	6:30 PM		OLMECA 3
JUEVES 7 DE NOVIEMBRE DEL 2013			
ACTIVIDAD	HORARIO	COMENTARIOS	SALÓN
Registro	9:00-1:00 PM		VESTÍBULO
Conferencia Plenaria Dr. Julio San Román	9:00-10:00 AM	Modulando la formación de sistemas auto ensamblados y su aplicación en el área biomédica; polímeros funcionales portadores de heparina	ZOQUE
10:00-14:00	Visita a Jaguaroundi o Planta Swing de PEMEX (seleccionar una al inscribirse)		

SESIONES SIMULTANEAS			
HORARIO	ZOQUE	ZAPOTECO	CHINANTECO
4:00-4:20 PM	SMP-32 Genaro Ángel López Valadez	NMN -12 Florentino Soriano Corral	MPAA-30 Teresa del Castillo Castro
4:20-4:40 PM	SMP-65 Judith Cardoso Martínez	NMN-35 Jorge Carlos Ramírez Contreras	SMP-91 Enrique Saldívar Guerra
4:40-5:00 PM	SMP-102 Ramón Díaz de León	NMN-44 Mariana Gutiérrez Sánchez	MPAA-75 Ricardo Becerra Torres
5:00-5:20 PM	SMP-98 J.M. Cervantes Uc	NMN-48 Anayansi Estrada Monje	MPAA-82 José Carmelo Encinas Encinas
INTERMEDIO PARA CAFÉ			
5:40-7:30 PM	SESIÓN DE CARTELES		



Coahuila de Zaragoza "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



VIERNES 8 DE NOVIEMBRE DEL 2013			
ACTIVIDAD	HORARIO	COMENTARIOS	SALÓN
Registro	8:00-12:00 PM		VESTÍBULO
Conferencia plenaria Dr. Octavio Manero Brito	9:00-10:00 AM	Reología de Fluidos Inhomogéneos	ZOQUE
SESIONES SIMULTÁNEAS			
HORARIO	ZOQUE	ZAPOTECO	CHINANTECO
10:00-10:20 AM	TGP-01 Blanca Estela García	PAE-88 Beatriz Eugenia Moreno Martínez	BPIT-07 Laura Ivone Silva de la Cruz
10:20-10:40 AM	PAE-23 Juliana del Carmen Pachuca Salinas	MCMP-86 Salvador García Enríquez	BPIT-16 María Mónica Castillo Ortega
10:40-11:00 AM	TGP-28 José Manuel Rojas	MCMP-34 Dora Evelia Rodríguez Félix	BPIT-36 Karla Alejandra Barrera Rivera
11:00-11:20 AM	TGP-53 Porfirio López Domínguez	TPG-113 Beatriz García Gaitán	BPIT-38 Guillermo J. Cruz Cruz
INTERMEDIO PARA CAFÉ			
11:40-12:00 PM	TGP-95 Maricela García	MCMP-25 Dora Evelia Rodríguez Félix	BPIT-41 Ma. Guadalupe Olayo González
12:00-12:20 PM	TGP-56 Alina Marcela Briseño Rodríguez	TGP-114 R. E. Zavala Arce	BPIT-55 Eloy Guadalupe Muñoz Pineda
12:20-12:40 PM	TGP-58 Victoria González Rodríguez	MCMP-39 María Guadalupe Lomelí Ramírez	BPIT-61 Juan Morales Corona
12:40-1:00 PM	Jean Rojas WATERS	MCMP-42 Guillermo J. Cruz Cruz	BPIT-43 Julio Cesar Martínez Palomino
COMIDA			



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"





HORARIO	ZOQUE	ZAPOTECO	CHINANTECO
3:00-3:20 PM	SMP-47 Francisco López-Serrano	TGP-115 Beatriz García Gaitán	BPIT-87 Ma. Guadalupe Olayo González
3:20-3:40 PM	SMP-18 Ramón Enrique Díaz de León	TGP-71 Ana Lilia Flores Vázquez	BPIT-29 Raúl Montiel
3:40-4:00 PM	SMP-33 José Antonio Guerra Contreras	TGP-80 Alberto Díaz Díaz	BPIT-46 Guillermo J. Cruz Cruz
4:00-4:20 PM	SMP-50 Carmen Heneff García Escobar	TGP -79 Antonio López	BPIT-52 Rubén Mil
4:20-4:40 PM	SMP-51 José Luis Santiago García	SMP-19 Ramón Enrique Díaz de León Gómez	BPIT-63 Juan Morales Corona
INTERMEDIO PARA CAFÉ			
5:00-5:20 PM	SMP-93 René D. Peralta	MPAA-10 Ángel Marcos-Fernández	BPIT-70 M. G. Flores Sánchez
5:20-5:40 PM	SMP-100 W. Herrera Kao	TGP-77 Jorge Herrera Ordoñez	BPIT-69 Roberto Olayo
5:40-6:00 PM	SMP-24 Karina Espinoza García	TGP-54 Porfirio López Domínguez	BPIT-62 Graciela Ruiz Velasco
6:00-6:20 PM	SMP-64 Judith Cardoso Martínez	TGP-74 Rodolfo Flores Flores	BPIT-40 Guillermo J. Cruz Cruz
6:30-8:00 PM	ASAMBLEA GENERAL SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO		
8:00 PM	CENA DE GALA		



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

SÁBADO 9 DE NOVIEMBRE DEL 2013			
SESIONES SIMULTANEAS			
HORARIO	ZOQUE	ZAPOTECO	CHINANTECO
10:00-10:20 AM	SMP-96 M. J. Aguilar-Vega	MCMP-78 Humberto Vázquez Torres	MPAA-94 Benoît Fouconnier
10:20-10:40 AM	SMP-09 José Ramiro Infante Martínez	MCMP-84 Salvador García Enríquez	MPAA-59 Gonzalo Canché Escamilla
INTERMEDIO PARA CAFÉ			
11:00-11:20 AM	SMP-11 David Contreras López	MCMP-89 Rubén González Núñez	MPAA-17 María del Carmen Gutiérrez Hernández
11:20-11:40 AM	SMP-92 René D. Peralta	MCMP-37 Fernando Bautista	RP-08 Edtson Emilio Herrera
12:00-12:20 PM	CLAUSURA DEL EVENTO (Salón ZOQUE)		



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Conferencias Magistrales



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Dr. Jean Yves Cavaille
Co Director Laboratoire MATEIS, INSA-CNRS
Lyon, Francia
Conferencia Magistral:

Could architected multifunctional polymers contribute to energy saving?

Dr. Julio San Román
CSIC Grupo de Biomateriales
Madrid España
Conferencia Magistral:

Modulando la formación de sistemas auto ensamblados y su aplicación en el área biomédica; polímeros funcionales portadores de heparina

Dr. Octavio Manero
Instituto de Investigación en Materiales UNAM
México
Conferencia Magistral:
Reología de Fluidos Inhomogéneos



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Carteles



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



LISTA DE TRABAJOS EN CARTELES		
TOPICO	AUTORES	TÍTULO
BPIT-27	Raúl Montiel , Erika Galicia	Extensometro Biológico
BPIT-66	Raúl Montiel, Roberto Olayo, Juan Morales	Estudio del efecto de la orientación sobre la morfología de nanofibras de plla: dispersión de rayos-x a bajo ángulo (saxs)
BPIT-68	Nancy C Islas Arteaga, Xinah Herón Gutiérrez García, Atlántida Raya Rivera, Juan Morales Corona, Roberto Olayo.	Andamios generados mediante electrohilado, modificados por plasma y evaluados mecánicamente para la regeneración de tejido cartilaginoso articular.
BPIT-73	Xinah Herón Gutiérrez García, Juan Morales-Corona, Roberto Olayo	Diseño y construcción de un dispositivo versátil para la caracterización mecánica y/o estímulo de biomateriales y tejidos
MCMP-02	Bárbara Susana Gregori Valdés , Norma Aurea Rangel Vázquez , Francisco Rodríguez Félix	Structural analysis and mechanics reaction of chitosan/pvp/mimosa tenuiflore
MCMP-06	Aldo Patiño Reyes , Alfredo Olarte Paredes , René Salgado Delgado , Areli Marlen Salgado Delgado , José Campos Álvarez	Estudio del efecto de percolación eléctrica en un material compuesto PE/PPy
MCMP-14	Federico Ohlmaier, Mónica Castillo	Preparación y caracterización de membranas por la técnica de electrohilado, compuestas por polimetilmetacrilato y dióxido de titanio
MCMP-15	Alma Leticia Nájera Luna, María Mónica Castillo Ortega	Polimerización química in situ de polipirrol en las membranas fibrosas poliméricas obtenidas al azar y alineadas por electrohilado
MCMP-22	Irela Santos Saucedo, María Mónica Castillo Ortega	Adsorción y desorción del complejo cobre-yoduro sobre membranas de acetato de celulosa-polímeros electroconductores
MPAA-31	Fernando Javier Carrasco Guigón , Dora Evelia Rodríguez Félix , Pedro Jesús Herrera Franco	Preparación y caracterización de mezclas de polipropileno y quitosano obtenidas por extrusión
MPAA-60	Diana Rodriguez, Miguelina Vasquez-Ortega, Rebeca Sosa-Fonseca, Juan Morales Corona, Roberto Olayo	Modificación superficial de membranas de poliamida aromática por medio de polimeros sintetizados por plasma





MPAA-97	O. Cisneros-Pineda, W. Herrera-Kao, Y. Veranes-Pantoja, J.V. Cauich-Rodríguez, J.M. Cervantes-Uc	Caracterización fisicoquímica de hidroxiapatita silanizada para su uso en la preparación de cementos óseos
MPAA-107	Juan Antonio Juárez-Moreno, Juan Valerio Cauich-Rodríguez	Preparación de un sustituto de piel sintético
MPAA-108	Francisco José Aranda García, Carlos Federico Jasso Gastinel, Daniel Edén Ramírez Arreola, Eduardo Mendizabal Mijares, Rubén González Núñez	Preparación y caracterización de compositos de tps/ fibra de agave
NMN-13	Otilio Zetina Hernández, Gonzalo Canché Escamilla, Santiago Duarte-Aranda	Obtención y caracterización de materiales compuestos de nanotubos de carbono (NTC) y polimetacrilato de metilo (PMMA)
NMN-76	Miguel Ángel García Muñoz, Mario Valera Zaragoza, Alejandro Aparicio Saguilán, Erick Juárez Arellano, Julián Hernández-Torres	Nanocompuestos eva/almidón: preparación y caracterización estructural
NMN-109	María Guadalupe Pérez-García, Lourdes Adriana Pérez-Carrillo, Eduardo Mendizabal, Francisco López-Serrano, Jorge E. Puig	An approach to decouple differential equations: Modeling the semicontinuous heterophase polymerization of poly(n-butyl methacrylate) as a case example
PAE-20	María Magdalena Domínguez Domínguez, Alberto Álvarez Castillo, Francisco Javier Hernández Campos, Manuel Granados Baeza	Estudio de la influencia de las variables de proceso en el pretratamiento organosolv del bagazo de la caña de azúcar para la obtención de etanol
PAE-21	Jomaelah Morales Rayo, Alberto Álvarez Castillo, Osvaldo De la Paz Soto Talavera, Ricardo Bonifacio Cervantes Quintana, Raúl Emilio Estudillo Herrera	Formulación y estudio de mezclas cementantes adicionando polietilentereftalato reciclado para la elaboración de materiales para la industria de la construcción
PAE-104	Arllette Luis Torres, Milton Vazquez Lepe, Jorge Robledo Ortiz, Rosa Jiménez Amezcua, Rubén González Núñez	Adsorción de plomo a partir de compuestos espumados recubiertos con quitosana a base de polietileno de alta densidad reciclado y fibra de agave



PAE-105	Ana M. Peña-Flores, Nely Ríos Donato, Alicia Blanco Aquino, Eduardo Mendizábal	Sulfato de quitosana utilizado como agente adsorbente del colorante azoico rojo 40
RP-117	G.A. Soberanis Monforte, P.I. González-Chi, R. Benavides-Cantu, J. Rodríguez-Velázquez, J.F. Zendejo-Rodríguez	Efecto de las condiciones de procesamiento sobre las propiedades reológicas en fundido de materiales compuestos termoplásticos reforzados con nanoarcilla.
SMP-45	Cinthia Jhovanna Perez Martinez, Teresa del castillo castro, Dora Evelia Rodriguez Felix	Liberacion de amoxicilina a partir de submicro/nanoestructuras de polianilina/acido-l-glutamico, en redes interpenetradas formadas por poli(acrilamida).
SMP-49	Irma Rojas Oviedo, Julia Aguilar Pliego, Daniel Juárez Rubio	Obtención del ácido poliláctico utilizando una zeolita (mordenita) como catalizador
SMP-57	Francisca Eréndira Silva Aguilar, Víctor Manuel Ovando Medina, Miguel Ángel Corona Rivera	Control de la estructura interna de la polianilina usando alcoholes lineales de cadena corta mediante polimerización en dispersión
SMP-72	Daniel Alcalá Sánchez, Juan Carlos Tapia Picazo	Análisis de sistemas de copolimerización base acrilonitrilo para la obtención de fibras de carbón
SPM-81	Roció Zumaya Quiñones, Rocio del Carmen Antonio Cruz, Claudia Torres Orozco, Nancy Patricia Díaz Zavala	Efecto del ph en la liberacion de acetaminofen desde hidrogeles de hec/paam
SMP-85	Erika Patricia Ramírez Cruz , María Teresa Hijar Estrada , Haydeé Dávila Soto, Juan Reyes Gómez , Salvador García Enriquez	Síntesis y caracterización de hidrogeles de poli(acrilamida-co-2 acrilamido-2-metil-propanosulfónico ácido)
SMP-90	Maria Teresa Córdova Alonso, Maricela García Zamora, Odilia Pérez Camacho	Estudio de la Morfología del Polietileno de Alta Densidad Obtenido con Catalizadores Zirconocenos en Fase Homogénea
SMP-106	Sosa González Wadi E. , Palí-Casanova Ramón J. , Aguilar-Vega Manuel de Jesús	Síntesis y caracterización de copoliamidas flexibles aromáticas para su posible uso como membranas de intercambio protónico en celdas de combustible tipo pem





SMP-116	José C. González-Iñiguez González-Iñiguez, Victor M. Ovando-Medina, Carlos F. Jasso-Gatinel, Dora A. González, Jorge E. Puig, Eduardo Mendizábal	Obtención de polipirrol mediante polimerización en heterofase en proceso semicontinuo y por lotes
TGP-03	Norma Aurea Rangel Vázquez, Francisco Rodríguez Félix	Chemistry computational applied to analysis of tannin and flavonoid of mimosa tenuiflore plant
TGP-04	Nancy Liliana Delgadillo Armendáriz, Norma Aurea Rangel Vázquez, Francisco Rodríguez Félix	Aplicación del modelo de austin 1 (am1) en la determinación de propiedades estructurales de la glibenclamida y soluciones de glibenclamida/agua
TGP-05	Nancy Liliana Delgadillo Armendáriz, Norma Aurea Rangel Vázquez, Francisco Rodríguez Félix	Caracterización estructural de la metformina y soluciones de metformina/agua mediante métodos híbridos de química computacional
TGP-83	Reina Araceli Mauricio Sánchez, Gabriel Luna Bárcenas, Arturo Mendoza Galván	Estudio de la amidización de películas de quitosano mediante espectroscopia infrarroja
TGP-101	Nancy Edith Castillo Hernandez, M. Becerril, E. Campos, J. Santoyo, Angel O. Zelaya	Effect morphological and structural of CdS thin film growth on different substrates by radio frequency.
TGP-110	Raúl Canseco Cirilo, Juan José Benvenuta Tapia, Eduardo Vivaldo Lima, María de Lourdes Nieto Peña, José Alfredo Tenorio López	Modelado y simulación del sistema de terpolimerización estireno-nbutilacrilato-acrilonitrilo por ATRP
TGP-111	López Hidalgo Angel Mario, Baeza Reyes José Alejandro, Tenorio López José Alfredo, Cuevas Díaz María del Carmen	Elaboración de un electrodo para oxígeno disuelto empleando materiales de bajo costo
TGP-112	Ricardo Vera-Graziano, Federico J. Sabina-Ciscar, Alfredo Maciel-Cerda, Francisco Sánchez Arevalo, Raúl Montiel-Campos, Nikola Batina, José M. Cornejo-Bravo, Atlantida Raya-Rivera, Edwin Y. Gómez-Pachón, Alida Ospina-Orejarena, Luis J. Villarreal-Gómez, Selene Alcántara-Barrera, Lizeth Ávila Gutiérrez, Israel Morales-Reyes	Polymeric nanofiber scaffolds; Characterization and Modeling
TGP-118	Guadalupe Sanchez-Olivares, Fausto Calderas, Antonio Sanchez-Solis, Luis Medina-Torres, and Octavio Manero	Effect of extrusion-sonication on flame retardant polypropylene rheology





TGP-119	Ramírez-Arreola D.E. , Sedano de la Rosa, C., Ramírez Morán A., Preciado Ramos R., Pérez-Fonseca A.A., Robledo-Ortiz J.R.	Estudio comparativo de las propiedades mecánicas de morteros aligerados elaborados con nanocompuestos espumados de PEAD y concretos aligerados elaborados con escamas de PEAD reciclados
TGP-120	Pérez-Fonseca A.A., Robledo-Ortiz J.R. , Ramírez-Arreola D.E., Rodríguez D., Moscoso-Sanchez F.J. , González-Núñez R	Evaluación de las propiedades mecánicas en composites híbridos PE-Pino/Coco
TGP-121	N. Castillo, J. A. Tenorio Lopez, M.E. Martinez Morales	Nucleation and growth of ZnO nanowires thin films by SEM



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Contribuciones



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



LISTA DE TRABAJOS A MODALIDAD ORAL

AUTOR	TÓPICO	TÍTULO
BPIT-07	Laura Ivone Silva de la Cruz, Francisco Javier Medellín Rodríguez	Películas electrospinning de PGA con nanopartículas de TiO ₂
BPIT-16	María Mónica Castillo Ortega , Ana Gabriela Montaña Figueroa , Guillermo Prado Villegas , Karla Pino Ocaño , Michelle Valencia Córdova	Preparación por electrohilado coaxial y caracterización de membranas de acetato de celulosa- poli (vinil pirrolidona)-epicatequina con aplicación en ingeniería de tejidos
BPIT-29	Raúl Montiel , Erika Galicia	Electrohilado sin aguja
BPIT-36	Karla Alejandra Barrera Rivera, Ángel Marcos Fernández, Antonio Martínez Richa	A chemo-enzymatic route to the syntheses of degradable polyester- urethanes bearing amino-acids moieties
BPIT-38	Oswaldo G. Lopez Gracia, Guillermo J. Cruz Cruz, Ma. Guadalupe Olayo González, Lidia Ma. Gomez, Maribel Gonzalez Torres, Rosa Ma. Gomez, Francisco Gonzalez Slgado	Estudio XPS de la modificación estructural de polipirroles sometidos a irradiación gamma
BPIT-40	Lidia Ma. Gómez, Guillermo J. Cruz Cruz, Ma. Guadalupe Olayo González, Maribel González Torres, Francisco González Salgado, Víctor Sánchez Mendieta	Recubrimientos por plasma de polianilina en sustratos de acero inoxidable y nitinol
BPIT-41	Maribel González Torres, Ma. Guadalupe Olayo González, Guillermo J. Cruz Cruz, Lidia Ma. Gómez Jiménez, Francisco González Salgado, Víctor Sánchez Mendieta	Porosidad obtenida por liofilización en Polímeros de Etilenglicol, Alilamina y Pirrol
BPIT-43	Julio Cesar Martínez Palomino, Birazbith Mendoza Novelo, José Luis Mata Mata	Hidrogeles híbridos constituidos de poliuretano, sílice y colágeno
BPIT-46	Ma. Guadalupe Olayo González, Maribel González Torres, Guillermo J. Cruz Cruz , Lidia Ma. Gómez Jiménez, Francisco González Salgado, Juan Morales Corona, Roberto Olayo González	Copolimeros nanoparticulados de etilenglicol-pirrol sintetizados por plasma
BPIT-52	Rubén Mil, Francisco López Serrano, René O. Vargas, Lorenzo A. Martínez	Simulación y modelado para el procesamiento de un biomaterial en un extrusor de doble husillo corrotante



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



BPIT-55	Eloy Guadalupe Muñoz Pineda, Arturo Mendoza Galván, Hans Arwin, Kenneth Järrendahl, Reina Araceli Mauricio Sánchez	Swelling kinetics and thermal behavior of chitin and chitosan thin films
BPIT-61	Bibiana Cruz Lopez, Juan Morales Corona, Roberto Olayo	Inmovilización de las proteínas albúmina y agregado sobre superficies poliméricas obtenidas por plasma.
BPIT-62	Graciela Ruiz Velasco, Francisco Martínez Flores, Juan Morales-Corona, Roberto Olayo	Andamios electro hilados de pga y plla recubiertos de ppy-i para cultivo de células de piel.
BPIT-63	Roberto Olayo, Laura Alvarez Mejia, Hermelinda Salgado Ceballos, Gulliermo Cruz Cruz, Guadalupe Olayo Gonzalez, Araceli Diaz Ruiz, Camilo Rios, Rodrigo Mondragon Lozano, Juan Carlos Axayacatl Morales Guadarrama, Dora Nava, Juan Morales Corona	Uso de polímeros de pirrol como implantes en lesiones traumáticas de médula espinal.
BPIT-69	Roberto Olayo, Nancy C Islas Arteaga, Atlántida Margarita Raya Rivera, Juan Morales Corona	Diseño de una matriz extracelular polimérica temporal para ingeniería de tejidos
BPIT-70	M. G. Flores Sánchez, A. M. Raya Rivera, R. González Pérez, J. Morales Corona, R. Olayo	Fabricación y caracterización biológica de matrices compuestas de polímeros-hidroxiapatita cubiertas con polipirrol para su uso como andamios en tejido óseo.
BPIT-87	Guillermo J. Cruz Cruz, Ma. Guadalupe Olayo González, Lidia Ma. Gómez Jiménez, Maribel González Torres, Francisco González Salgado	Evolución de estados químicos en polímeros por plasma
MCMP-25	Jesús Manuel Quiroz Castillo, Dora Evelia Rodríguez Félix, Heriberto Grijalva Monteverde, Pedro Jesús Herrera Franco	Preparación y caracterización de mezclas de polietileno de baja densidad con poli(ácido láctico)
MCMP-34	Dora Evelia Rodríguez Félix, Heriberto Grijalva Monteverde, Jesús Manuel Quiroz Castillo, Lauren Lucero Lizárraga Laborín, Pedro Jesús Herrera Franco, Tomás Jesús Madera Santana	Preparación y caracterización de mezclas extruidas de polietileno de baja densidad y quitosano modificado con poli(ácido láctico)





MCMP-37	Salvador García Enríquez, Rosa Elva Rivera Santillán, Fernando Bautista	Synthesis and characterization of poly(acrylamide-co-silver acrylate)
MCMP-39	Arturo Javier Barrios Guzmán, Salvador García Enríquez, José de Jesús Rivera Prado, María Guadalupe Lomelí Ramírez	Caracterización de compósitos biodegradables de almidón termoplástico reforzados con partículas de madera de Eucalipto
MCMP-42	Francisco González Salgado, Guillermo J. Cruz Cruz, Ma. Guadalupe Olayo González, Genoveva García Rosales, Maribel González Torres, Lidia Ma. Gómez Jiménez	Síntesis de matrices organometálicas de TiO/PPy sintetizadas por plasmas de vapor de agua
MCMP-78	Humberto Vázquez Torres, Asdrúbal Cedeño	Efecto de la polifenilsulfona en las propiedades mecánicas de resinas epoxídicas de DGEBA con DDM y DDS
MCMP-84	Pedro Pica Brizuela, José Álvaro Zarate Ramírez, Nora Beatriz Ramos Ponce, María Guadalupe Lomelí Ramírez, Salvador García Enríquez.	Composite plástico-madera, utilizado en restauración de esculturas de madera
MCMP-86	Luis Alejandro Medina Arreguin , María Teresa Hajar Estrada , Haydee Dávila Soto , Manuel Díaz Hernández , Salvador García Enríquez	Aprovechamiento del hule de llantas de desecho, en la obtención de nuevas formulaciones ahuladas
MCMP-89	Edgar Mauricio Santos Ventura, Rubén González Núñez, Jorge Ramón Robledo Ortiz, Francisco Javier Moscoso Sánchez, Denis Rodrigué	Rotomoldeo de composites a base de fibras naturales
MPAA-10	Rubén Seoane Rivero, Koldo Gondra, Pilar Bilbao, Pilar Bilbao, Ángel Marcos-Fernández	Recubrimientos de poliuretano autorreparables
MPAA-17	María del Carmen Gutiérrez Hernández, María del Pilar Carreón Castro	Thin film composites with polyaryleneoxindoles by Langmuir-Blodgett technique
MPAA-30	Teresa del Castillo Castro , Leonardo Enrique Valencia Castro , Jhovanna Pérez Martínez	Síntesis química de polipirrol en presencia del ácido L-glutámico y la L-serina
MPAA-59	Santiago Duarte-Aranda, Gonzalo Canché-Escamilla, Manuel Toledano	Síntesis y caracterización de nanopartículas híbridas de sílica y polimetacrilato de metilo (PMMA) mediante polimerización en emulsión y su utilización en materiales compuestos dentales





MPAA-75	Ricardo Becerra Torres, Verónica Corral Flores, Darío Bueno Boques, Jose Roman Torres Lubian, Carlos Alberto Gallardo Vega, Enrique Diaz Barriga Castro	Auto ensamblaje de copolímeros anfílicos en bloque por spin coat. Determinación de las condiciones óptimas
MPAA-82	José Carmelo Encinas Encinas, Jesús Alberto Huitrón Gamboa	Evaluación de materiales compuestos de poli(acrilonitrilo-co-butadieno) con polipirrol para su aplicación como sensores de esfuerzos
MPAA-94	Yessica Acosta Viveros, Enrique Caldera Cruz, Gabriela Montserrat Pineda Romero, Benoît Fouconnier, Angélica Román Guerrero, Francisco López Serrano	Polimerización de estireno en una emulsión Pickering
NMN-12	Florentino Soriano Corral, Adali Castañeda-Facio, Sergio Alfredo Zertuche-Martínez, Ramón Enrique Díaz de León-Gómez, Sergio Zertuche-Rodríguez	Nanocompuestos base poliestireno de alto impacto (HIPS)/MWCNT: efecto de la microestructura de la fase dispersa en el HIPS sobre la concentración crítica de percolación
NMN-35	Jorge Carlos Ramírez Contreras, Perla Janeth Hernández Belmares, Edna Lucia Vargas Reyes	Influencia del tamaño de las nanopartículas de poli(láctido-co-glicólido) sobre la estabilidad coloidal de los látices durante almacenamiento
NMN-44	Mariana Gutiérrez Sánchez, Francisco Javier Medellín Rodríguez	Síntesis y caracterización térmica/morfológico del copolímero ácido (l-láctico/glicólico) hibridizado con silica mesoporosa
NMN-48	Anayansi Estrada Monje, David Alfonso Camarena Pozos, Eduardo Reyes Aguilar	Nanocompuestos de poliolefinas/nanopartículas metálicas, caracterización de liberación de plata y propiedades antibacterial
PAE-23	Juliana del Carmen Pachuca Salinas, Francisco Javier Medellín Rodríguez	Estudio de la degradación de Poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) por análisis térmico, bacteriológico y oxo-biodegradación





PAE-88	Beatríz Eugenia Moreno Martínez , Ana Beatríz Morales Cepeda , José Luis Rivera Armenta , Ernesto Francisco Rubio Cruz , Cecilia Margarita Cepeda González , Génesis Adriana Morales Cerda	Aprovechamiento Integral de Residuos Agroindustriales 1. Obtención de fibras insolubles a partir de biomasa residual generada de un proceso de extracción de jugo y concentrado de naranja (Citrus Sinesis)
RP-08	Milad Dakka, Edtson Emilio Herrera Valencia, Alejandro D Rey	Linear oscillatory dynamics of flexoelectric membranes embedded in viscoelastic media with applications to outer hair cells
SMP-09	José Ramiro Infante Martínez, Enrique Saldívar Guerra, Odilia Pérez Camacho, Maricela García Zamora, Víctor Comparán Padilla	Calorimetría en línea vs. medición de flujo de etileno en la polimerización vía metallocenos
SMP-11	David Contreras López , Enrique Saldívar Guerra , Gabriel Luna Bárcenas	Copolimerización de isopreno con monómeros vinílicos polares: Relaciones de reactividad
SMP-18	Luis Alexandro Valencia López, Ramón Enrique Díaz de León, Florentino Soriano Corral, Francisco Javier Enríquez Medrano	Estudio del efecto de compuestos boranos de tipo iónico y no iónico en la polimerización de etileno empleando el sistema catalítico Cp2ZrCl2/MAO
SMP-19	Ramón Enrique Díaz de León Gómez , Francisco Javier Enríquez Medrano , Florentino Soriano Corral , Ricardo Mendoza Carrizales , María Leonor Méndez Hernández	Estudio del efecto de las condiciones de activación y tipo de alquil-aluminio sobre la actividad catalítica y propiedades finales
SMP-24	Karina Espinoza García , Aurelio Ramírez Hernández, Leticia Guadalupe Navarro Moreno, Jorge Conde Acevedo	Degradación de Botellas de PET
SMP-32	Genaro Angel López Valadez, Eulalia Ramírez Oliva, José Antonio Guerra Contreras. Fernando de Jesús Amézquita López, Jorge Armando Cervantes Jáuregui, José Antonio Villegas Gasca, Gabriel Herrera Pérez	Modificación de polisiloxanos con grupos polares
SMP-33	José Antonio Guerra Contreras, José Antonio Villegas Gasca, Jorge Armando Cervantes, Jáuregui Eulalia Ramírez Oliva	Estudio Difusivo y Físicoquímico de un Poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano) Funcionalizado





SMP-47	María Guadalupe Pérez García, Lourdes A. Pérez Carrilo, Eduardo Mendizábal, Jorge E. Puig, Francisco López-Serrano	An approach to decouple differential equations: Modeling the semicontinuous heterophase polymerization of poly(n-butyl methacrylate) as a case example
SMP-50	Carmen Heneff García Escobar, María Elena Nicho Díaz, Jaime Escalante García, Irma Linzaga Elizalde, Patricia Altuzar Coello	Caracterización del poli (3-hexiltiofeno) sintetizado en microondas y por el método sugimoto
SMP-51	José Luis Santiago García, Manuel de Jesús Aguilar Vega, Félix Sánchez, Cristina Alvarez, Javier de Abajo	Diseño, síntesis y caracterización de nuevas poliimidias a base de pireno.
SMP-64	Dora Nava, Fernando Hernández, Juana Pacheco, Judith Cardoso, Ignacio González	Caracterización Térmica y electroquímica de un derivado de quitosano sulfonato
SMP-65	Judith Cardoso, Dora Nava, Juana Pacheco, Ignacio González	Síntesis y caracterización del poli (etilenmetimetacrilato) y su aplicación como polímero electrolito
SMP-91	Iván Zapata-González, Enrique Saldívar Guerra, Robin Hutchinson, Krzysztof Matyjaszewski	Validity of the terminal model for copolymer composition in the nitroxide mediated copolymerization
SMP-92	Clara I. Villasana, René D. Peralta, Maricela García Zamora, Odilia Pérez	Síntesis de terpolímeros basados en estireno mediante polimerización en miniemulsión útiles como soportes para metalocenos aplicados a la polimerización de etileno
SMP-93	Lynette Alvarado, Gladis Y. Cortez, René D. Peralta	Látex biocompatible de poliacetato de vinilo-polialcohol vinílico obtenido mediante polimerización en heterofase para recubrimiento de frutas
SMP-96	Loría-Bastarrachea M.I., Gutiérrez-Mejía A.A., Santiago-García J.L., Pérez-Padilla Y., Aguilar-Vega M.J.	Síntesis y caracterización de membranas preparadas a partir de poliuretanos urea con extendedores de cadena aromáticos
SMP-98	H. Lobato Aguilar, W. Herrera Kao, F. Hernández Sánchez, J.V. Cauich Rodriguez, J.M. Cervantes Uc	Obtención de andamios tubulares de poli(ácido láctico) utilizando el método de electrohilado
SMP-100	W. Herrera Kao, T.E. Lara Cenicerros, M.J. Aguilar Vega	Síntesis enzimática y propiedades térmicas de copolímeros de lactonas producidos vía polimerización por apertura de anillo





SMP-102	Esperanza Martínez Segovia, Rebeca Betancourt, Ramón Díaz de León	Preparación de nanocompuestos poliméricos empleando un extrusor como reactor de polimerización
TGP-01	Blanca Estela García, Martín Rivera, René O. Vargas	Low-speed model of nonisothermal coextrusion fiber spinning
TGP-28	Adriana López , José Manuel Rojas , Alethia Vázquez , Margarita Beltrán , Maribel Velasco , Miriam Hidemi , Ana María Gutiérrez , Guadalupe Yonathan Angeles	Estudio de degradación térmica y por irradiación uv de películas de polietileno de alta densidad
TGP-53	Porfirio López Domínguez, Eduardo Vivaldo Lima	Análisis de la polimerización radicalica por transferencia de átomo activada por microondas de metacrilato de metilo y estireno usando herramientas de modelación
TGP-54	Porfirio López Domínguez, Lizeth Espinosa Pérez, Eduardo Vivaldo Lima	Hacia la modelación de la síntesis de hidrogeles con HEMA y otros entrecruzantes: comparación con datos experimentales
TGP-56	Alina Marcela Briseño Rodríguez, Ma. de Lourdes González González, Francisco Castillo Rivera, José Elías Pérez López	Determinación de cambios en la estructura de la albumina en complejos de polielectrolitos por espectroscopia raman.
TGP-58	Victoria González Rodríguez, Ma. Lourdes González González, José Juan Francisco Castillo Rivera, Elías Pérez López	Exploración de la adsorción de un polielectrolito sobre superficies cargadas y neutras por microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)
TGP-71	Ana Lilia Flores Vazquez, Orlando Soriano-Vargas	Análisis de la degradación de la cera utilizada en el proceso de investment casting
TGP-74	Rodolfo Flores Flores, Arturo Hernandez Magallanes, Luis Miramontes Vidal	Producción de Polietileno de Alta Densidad mediante el uso de un nuevo catalizador de polimerización
TGP-77	Victor Hugo Cantu Medrano, Jorge Herrera Ordoñez, Lilia Eugenia Cerrato Villegas, Beatriz Reyes Vielma, Blanca Huerta Martínez.	Modelación de la cinética de polimerización radicalica. Desarrollo de una ecuación para estimar el coeficiente de terminación





TGP-79	Antonio Lopez, Ofelia Pimentel, Alejandro Avila, Roberto Olayo	Estudio de distintas descargas en función de la geometría de los electrodos para plasma atmosférico
TGP-80	Ignacio Estrada Royval, Rubén Castañeda Balderas, Alberto Díaz Díaz	Asimetría en el comportamiento mecánico de dos adhesivos epóxicos estructurales
TGP-95	Maricela García, Maria Teresa Córdova, Odilia Pérez	Estudio de la morfología del polietileno de alta densidad obtenido con catalizadores zirconocenos en fase homogénea
TGP-113	C. E. Rodríguez-Martínez, B. García-Gaitán, J. L. García Rivas, R. E. Zavala-Arce	Evaluación de la adsorción de Cu(II) con quitosano-poli(vinil alcohol) en flujo continuo a diferentes alturas de lecho
TGP-114	A. J. Arcos-Arévalo, R. E. Zavala-Arce, P. Ávila-Pérez, B. García-Gaitán	Sorción de Cu(II) con un criogel de quitosano
TGP-115	L. M. Tapia-Guadarrama, B. García-Gaitán, J. L. García Rivas, R. E. Zavala-Arce	Remoción del colorante rojo no.2 en condiciones dinámicas mediante un biopolímero de quitosano-celulosa



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Resúmenes



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Películas electrospinning de PGA con nanopartículas de TiO₂

Laura Ivone Silva de la Cruz*, Francisco Javier Medellín Rodríguez

Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México

* ivonesilvaiq@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se estudió la preparación y caracterización de películas de ácido poliglicólico (PGA) con diferentes porcentajes de nanoesferas de TiO₂. El principal objetivo fue obtener películas poliméricas con control en su velocidad de degradación hidrolítica, debido a la incorporación de nanoesferas de TiO₂ tanto en fase rutilo como anatasa, con buena dispersión y mejores propiedades mecánicas. Las películas, constituidas por fibras, fueron elaboradas haciendo uso de la técnica de electrospinning y caracterizadas por WAXD, SEM, TGA, DSC y DMA; además de realizar las pruebas de degradación hidrolítica correspondientes. En términos generales, se obtuvieron películas poliméricas con mejores propiedades mecánicas que las del homopolímero, en las cuales fue posible desacelerar el proceso de degradación hidrolítica con la adición de TiO₂ en fase Rutilo y acelerarla por la incorporación de TiO₂ en fase Anatasa.

Tema: Biomateriales poliméricos e ingeniería de tejidos

Palabras claves: Biopolímeros, electrospinning, nanopartículas de TiO₂, PGA, degradación hidrolítica

BPIT-07



Coahuila de Zaragoza "La tierra de Quetzalcoatl"



FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Preparación por electrohilado coaxial y caracterización de membranas de acetato de celulosa-poli (vinil pirrolidona)-epicatequina con aplicación en ingeniería de tejidos

María Mónica Castillo Ortega ¹, Ana Gabriela Montaña Figueroa ², Guillermo Prado Villegas ³, Karla Pino Ocaño ⁴, Michelle Valencia Córdova ⁵

Universidad de Sonora, México, ³ Instituto Politécnico Nacional, México

monicac@guaymas.uson.mx

RESUMEN

El electrohilado es un método que apareció por primera vez en 1934, que ha sido ampliamente utilizado en los últimos años debido a su simplicidad y versatilidad en la preparación de membranas fibrosas poliméricas, para polímeros solubles en un disolvente volátil, donde los diámetros de las fibras obtenidas pueden alcanzar desde la escala micrométrica a la nanométrica. Una modificación de la técnica sencilla de electrohilado, es el electrohilado coaxial, un método de fabricación de fibras con un núcleo y el componente de coraza, por lo que existe un interés particular en la producción de este tipo de fibras, que puedan encapsular en el núcleo al agente y mantengan una liberación controlada del mismo, por un tiempo adecuado.

En este trabajo se presenta la factibilidad de preparar membranas fibrosas de acetato de celulosa (AC) y poli (vinil pirrolidona) (PVP) con epicatequina embebida en la parte nuclear de la fibra, por electrohilado coaxial. Después de un estudio sistemático las condiciones óptimas para la preparación de dicho material compuesto (AC/PVP-Epicatequina/AC) fueron encontradas. La caracterización fisicoquímica y morfológica de las fibras fue desarrollada mediante espectroscopia FTIR, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se evaluaron las propiedades mecánicas y de liberación del flavonoide en agua grado miliQ a través de espectroscopia UV-VIS. En base al resultado de las caracterizaciones, este material compuesto es recomendado para su uso potencial como andamio para cultivo celular cardiaco.

Tema: Biomateriales poliméricos e ingeniería de tejidos

Palabras claves: Electrohilado coaxial, epicatequina

BPIT-16



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Extensómetro Biológico

Raúl Montiel *, Erika Galicia

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México

* andromedamonroy@gmail.com

RESUMEN

Se presenta el diseño y la construcción de un Extensómetro para Material Biológico. Este prototipo cumple con varios requisitos importantes como la funcionalidad, versatilidad, las dimensiones y facilidad de operación. Estas características permiten el acoplamiento a un equipo de Dispersión de Rayos X a bajo Ángulo (SAXS) recientemente adquirido por la UAM-Iztapalapa. La instalación en dicho equipo, su tamaño pequeño, y su operación en medio fisiológico, permitirá simultáneamente el análisis in situ de la morfología, la estructura y las propiedades mecánicas de materiales biológicos, obteniéndose con ello una información valiosa sobre la relación estructura-propiedad. Se considera que con el diseño, la construcción y adaptación del Extensómetro al equipo SAXS, se obtendrán resultados importantes, con suficiente precisión y reproducibilidad, para el estudio y la investigación relacionados con la regeneración de tejidos vivos de órganos humanos, es decir, para el campo de la Ingeniería de Tejidos.

Tema: Biomateriales Poliméricos e Ingeniería de Tejidos

Palabras claves: extensómetro, tejido, biológico

BPIT-27



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Electrohilado sin aguja

Raúl Montiel ¹, Erika Galicia ²

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México

¹ andromedamonroy@gmail.com

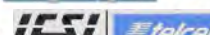
RESUMEN

Se presenta el diseño y la construcción de un aparato de electro-hilado sin aguja, para fabricar andamios (scaffolds) en una forma más eficiente y homogénea. El dispositivo permite producir andamios de nano-fibras con diferentes direcciones de orientación y en 2 o 3 dimensiones. El aparato básicamente consiste en un cilindro rotatorio metálico parcialmente sumergido en una solución de polímero. El efecto de electro-hilado es decir las nano-fibras, se producen cuando al girar la parte sumergida del cilindro, arrastra una película de la solución adherida al cilindro, la cual por el efecto de la combinación de la fuerza centrífuga y un alto voltaje se separa del cilindro dividiéndose en múltiples filamentos los cuales se proyecta hacia un colector metálico formando no solo una nano-fibra sino una cantidad considerable de ellas. Este colector normalmente está conectado a una polaridad negativa o a tierra, respecto a la polaridad positiva del recipiente también metálico, que contiene la solución polimérica. El colector metálico puede tener forma plana o incluso puede ser otro cilindro giratorio, de orientación variable. El sistema no necesita ninguna bomba de inyección y por lo tanto tampoco múltiples agujas para producir un andamio de nano-fibras extenso.

Tema: Biomateriales Poliméricos e Ingeniería de Tejidos

Palabras claves: Electrohilado sin aguja

BPIT-29



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

A chemo-enzymatic route to the syntheses of degradable polyester-urethanes bearing amino-acids moieties

Karla Alejandra Barrera Rivera*¹, Ángel Marcos Fernández², Antonio Martínez Richa¹

¹Departamento de Química, Universidad de Guanajuato. Noria Alta s/n. Guanajuato, Gto. 36050. México.

²Departamento de Química y Tecnología de Elastómeros, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), Juan de la Cierva No. 3, 28006. Madrid, España.

*fionita@ugto.mx

RESUMEN

Yarrowia lipolytica lipase (YLL) has demonstrated to be efficient in the synthesis of different biodegradable polyesters, obtained by ring-opening polymerization of cyclic esters. Using biocatalysis with immobilized YLL, oligomeric PCL diols can be efficiently produced using diethyleneglycol as initiator. Linear poly ester-urethanes were prepared from synthesized PCL diols, hexamethylenediisocyanate (HDI) and L-lysine ethyl ester dihydrochloride, L-cysteine hydrochloride, L-histidine monohydrochloride monohydrate and L-ornitine hydrochloride.

Tema: Biomateriales poliméricos e ingeniería de tejidos

Palabras claves: lipases, polyurethanes

BPIT-36



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



Estudio XPS de la modificación estructural de polipirroles sometidos a irradiación gamma

Osvaldo G. Lopez Gracia¹, Guillermo J. Cruz Cruz², Ma. Guadalupe Olayo González², Lidia Ma. Gomez¹, Maribel Gonzalez Torres¹, Rosa Ma. Gomez³, Francisco Gonzalez Slgado⁴

¹Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Universidad Autónoma del Estado de México, ²Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, ³Universidad Autónoma del Estado de México, ⁴Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Instituto Tecnológico de Toluca
²guillermoj.cruz@hotmail.com

RESUMEN

El pirrol presenta en su estructura enlaces conjugados y el grupo N-H los cuales pueden promover la biocompatibilidad en sus polímeros. Con el objetivo de incrementar esas propiedades, en este trabajo se presenta un estudio sobre la modificación estructural mediante radiación gamma de polipirroles sintetizados y dopados con yodo por plasma. Las dosis utilizadas fueron de 50 a 800 kGy. El análisis de la estructura de los polímeros se realizó mediante deconvoluciones de las distribuciones energéticas de los orbitales C1s, N1s, O1s e I3d obtenidas por XPS.

Los resultados indican que la irradiación gamma induce la creación de radicales por deshidrogenación, algunos de los cuales se recombinan entrecruzando el material y otros se neutralizan creando o incrementando enlaces múltiples como $C\equiv C-C$, $C\equiv C-O$, $C=C=C$ y $C=C=O$ que indican fragmentación y deshidrogenación del material. El nitrógeno es el elemento más sensible a la irradiación gamma, a partir de 50 kGy presenta estados múltiples, por ejemplo $C=N-C$ y a 800 kGy se generan enlaces múltiples incluso con otros átomos de nitrógeno, $N=N-C$, este efecto puede deberse a fases más intensas de deshidrogenación que llevan a la ruptura de los anillos pirrólicos. Una fracción de los radicales generados por la irradiación gamma tienden a oxidarse produciendo estados como C-O-N, C-O-I e incluso N=O a dosis de 800 kGy. La evolución del dopaje por plasma indica que de 0-100 kGy, el yodo esta unido con enlaces C-I, sin embargo a dosis de 200 a 800 kGy, el yodo también se enlaza a átomos de oxígeno.

Tema: BIOMATERIALES POLIMÉRICOS E INGENIERÍA DE TEJIDOS

Palabras claves: XPS, Polipirrol, plasma, irradiación gamma

BPIT-38



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



Recubrimientos por plasma de polianilina en sustratos de acero inoxidable y nitinol

Lidia Ma. Gómez¹, Guillermo J. Cruz Cruz², Ma. Guadalupe Olayo González², Maribel González Torres¹,
Francisco González Salgado³, Víctor Sánchez Mendieta⁴

¹Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Universidad Autónoma del Estado de México
²Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, ³Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares,
Instituto Tecnológico de Toluca, ⁴Universidad Autónoma del Estado de México

²guillermoj.cruz@hotmail.com

RESUMEN

Se sintetizó polianilina por plasma sobre sustratos de acero inoxidable y nitinol (aleación de Ni-Ti) con el fin de obtener compuestos polímero-metal biocompatibles con alta adherencia sobre superficies metálicas que resistan el flujo sanguíneo en implantes tipo stent. Debido a que el problema principal de este tipo de recubrimientos es la adherencia de las fases polímero-metal, en este trabajo se buscó aumentar la adhesión en estas fases usando erosión, oxidación y sensibilización por plasma. Con estas técnicas se puede incrementar la reactividad de las superficies para producir enlaces químicos entre las fases y así obtener recubrimientos poliméricos sobre metales resistentes a las condiciones del sistema circulatorio.

Con los recubrimientos por plasma de polianilina se puede modificar la biocompatibilidad de los materiales para reducir las reacciones de rechazo en implantes. Los sustratos metálicos se sometieron a un lavado inicial en baño sónico después se eliminó la grasa con acetona. Las piezas metálicas se oxidaron y sensibilizaron con plasmas de agua oxigenada y argón. Terminada esta etapa sobre la superficie preparada se realizó la polimerización por plasma de anilina con descargas de resplandor. Los resultados muestran que el recubrimiento se lleva a cabo en capas delgadas consecutivas que adquieren la morfología del sustrato. Los sustratos metálicos se sumergieron en soluciones fosfatadas (PBS) de pH=7.4 para simular las condiciones de las sales existentes en las arterias y venas del cuerpo.

Tema: Biomateriales poliméricos e ingeniería de tejidos

Palabras claves: recubrimiento, plasma, polianilina

BPIT-40





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Porosidad obtenida por liofilización en Polímeros de Etilenglicol, Alilamina y Pirrol

Maribel González Torres¹, Ma. Guadalupe Olayo González², Guillermo J. Cruz Cruz², Lidia Ma. Gómez Jiménez¹, Francisco González Salgado³, Víctor Sánchez Mendieta⁴

¹Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Universidad Autónoma del Estado de México, ²Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, ³Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Instituto Tecnológico de Toluca, ⁴Universidad Autónoma del Estado de México

²guadalupe.olayo@hotmail.com

RESUMEN

Se presenta un estudio sobre liofilización de polímeros por plasma de polipirrol, polietilenglicol y polialilamina para inducir poros en los materiales que puedan alojar en su interior medicamentos para liberarlos en el lugar y tiempo específico dentro del organismo. En el proceso de liberación de fármacos se debe atravesar la barrera superficial del polímero, por lo que es determinante la forma de los poros y la estructura química del material para que no retenga al material huésped. En este trabajo se estudia la influencia de varios solventes, agua, etanol y acetona en la morfología de la superficie y en el tipo de poro inducido, se muestran comparaciones antes y después de la liofilización. El primer objetivo es aplicar medicamentos en el sistema nervioso central en zonas con lesiones severas. Los resultados indican que con los solventes usados se pueden inducir tamaños de poro similares a los de los núcleos celulares neuronales, 1 a 10 μm , con distribución aleatoria del tipo y forma de poro.

Tema: Biomateriales poliméricos e ingeniería de tejidos

Palabras clave: Poros, Liofilización, Etilenglicol, Alilamina, Pirrol

BPIT-41



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



Hidrogeles híbridos constituidos de poliuretano, sílice y colágeno

Julio Cesar Martínez Palomino*, Birzabith Mendoza Novelo, José Luis Mata Mata

Universidad de Guanajuato

*bao-bab_reflexia@hotmail.com

RESUMEN

Los hidrogeles híbridos para aplicaciones en ingeniería de tejidos ofrecen ventajas como el cumplimiento de funciones biológicas inherentes a sus componentes y control de las características estructurales tales como la capacidad de hinchamiento, consistencia blanda y elástica que es similar a la mayoría de los tejidos vivos [1]. El objetivo de este estudio fue preparar y determinar la estructura y la respuesta celular in vitro a un hidrogel constituido de poliuretano, sílice y proteína. Los precursores líquidos (prepolímero de poliuretano con grupos isocianato protegidos, tetraetilortosilicato y colágeno) se mezclaron a pH's bajos y gelificaron a 37°C durante 1h a pH 11. Los hidrogeles obtenidos (poliuretano/SiO₂ con o sin colágeno) mostraron características adhesivas al tacto. El análisis de FTIR reveló que la incorporación de colágeno en los hidrogeles favorece la formación de enlaces urea, mientras que el grado de hinchamiento en medio ácido (pH 4) también se ve incrementado. Los hidrogeles híbridos que contienen colágeno comienzan a liberar el contenido de sílice inicial en las primeras 24h de incubación en medio de cultivo DMEM o solución enzimática. Por su parte, la evaluación de la actividad metabólica celular mediante el ensayo MTT reveló que los hidrogeles soportan la proliferación de fibroblastos y macrófagos después de 24 y 48h de cultivo. El análisis de SEM validó la adhesión celular a la superficie de los materiales. Estos resultados nos estimulan para llevar a cabo más estudios en el futuro con el fin de probar los hidrogeles presentados en este trabajo en aplicaciones biomédicas.

Tema: Biomateriales poliméricos e ingeniería de tejidos

Palabras clave: Hidrogel, poliuretano, sílice, colágeno, fibroblastos, macrófagos

BPIT-43



Coahuila de Zaragoza
Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Copolímeros nanoparticulados de etilenglicol-pirrol sintetizados por plasma

Ma. Guadalupe Olayo González¹, Maribel González Torres², Guillermo J. Cruz Cruz ^{*1}, Lidia Ma. Gómez Jiménez², Francisco González Salgado³, Juan Morales Corona⁴, Roberto Olayo González⁵

¹Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, ²Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Universidad Autónoma del Estado de México, ³Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Instituto Tecnológico de Toluca, ⁴Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, ⁵Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa

* guillermoj.cruz@hotmail.com

RESUMEN

Se han sintetizado muchas partículas de diferentes precursores con el objetivo de aprovechar las propiedades fisicoquímicas del precursor con la gran área específica y movilidad de las partículas de dimensiones pequeñas. Usualmente las partículas parten de un solo precursor, apoyado con otros agentes químicos para llevar a cabo la síntesis, reactivos que no participan o lo hacen en muy poco porcentaje en la estructura final de las partículas. En el caso de polímeros, se han estudiado partículas que resultan de homopolímeros y hay pocos trabajos con partículas de copolímeros dopados. En este estudio se sintetizaron por plasma copolímeros particulados usando como monómeros etilenglicol y pirrol dopando con yodo durante la síntesis. Las partículas del copolímero son semiesféricas, en su mayoría con diámetros entre 0.15 y 1.88 μm . En los estudios morfológicos se observan dos tipos de partículas, algunas homogéneas y lisas y otras de núcleo coraza. Los análisis espectroscópicos indican que las partículas tienen los grupos N-H y O-H de las estructuras de sus monómeros iniciales que son necesarios para la bicompatibilidad del material.

Tema: Biomateriales poliméricos e ingeniería de tejidos

Palabras clave: copolímeros, partículas, plasma

BPIT-46



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Simulación y modelado para el procesamiento de un biomaterial en un extrusor de doble husillo corrotante

Rubén Mil¹, Francisco López Serrano², René O. Vargas³, Lorenzo A. Martínez⁴

¹ESIME-UA IPN, ²FQ-UNAM, ³ESIME-UA IPN, ⁴ESIME-UA IPN

¹rnm2@hotmail.com

RESUMEN

El siguiente trabajo presenta el modelado y la simulación numérica para el procesamiento de un biomaterial (ácido poliláctico) en los extrusores de doble husillo corrotante y contrarrotante. Se considera el mecanismo de apertura de anillo vía radicales libres. Se emplea la técnica de momentos para resolver las ecuaciones cinéticas, posteriormente se acopla con el modelo de flujo para ambos extrusores.

El modelo de extrusión reactiva para el extrusor corrotante se validó con datos experimentales obtenidos de la literatura especializada. Una vez validado el modelo se trabajó y se comparó con el modelo del extrusor contrarrotante. Ambas simulaciones contemplan las principales variables a lo largo del extrusor tales como: los pesos moleculares promedio en peso y en número, el índice de polidispersidad, la viscosidad y la densidad.

Tema: Biomateriales poliméricos e ingeniería de tejidos

Palabras claves: Modelado, simulación, biomateriales, extrusión reactiva

BPIT-52



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Swelling kinetics and thermal behavior of chitin and chitosan thin films

Eloy Guadalupe Muñoz Pineda¹, Arturo Mendoza Galván¹, Hans Arwin², Kenneth Järrendahl², Reina Araceli Mauricio Sánchez³

¹Cinvestav-IPN, Unidad Querétaro; Laboratory of Applied Optics, Department of Physics, Chemistry and Biology, Linköping University, ²Laboratory of Applied Optics, Department of Physics, Chemistry and Biology, Linköping University, ³Cinvestav-IPN, Unidad Querétaro

emunoz@qro.cinvestav.mx

RESUMEN

Chitin is the second most abundant biopolymer in nature after cellulose. Chitosan, the deacetylated form of chitin, shows biocompatibility and biodegradability characteristics. The knowledge of the hygroscopic and thermal behavior on the nanometer scale of these biopolymers is of great interest in applications in nanotechnology. In this work, we report the swelling kinetics of chitin and chitosan thin films performed in a chamber which allowed the relative humidity (RH) to be switched from low to high values. The thermal behavior of the films was studied as well. Chitin films of thicknesses ranging from 22 to 62 nm were deposited on silicon wafers by dip-coating. The thicknesses of spin-coated chitosan films, also on silicon wafers, were between 80 and 350 nm. In-situ spectroscopy ellipsometry measurements in the range 245-1000 nm were performed to study the change of film properties in dry nitrogen (0% RH) and humid atmosphere (80-85% RH). The analysis of the ellipsometric spectra provides the thickness (d) and refractive index (n) of thin films of both biopolymers. The relative change in d of the chitin and chitosan films when exposed to 0% and 80-85% RH are found to be around 13 and 15%, respectively. Also, changes in n provide information of the mechanisms involved in the swelling. Additionally, it was determined that the film thicknesses of both biopolymers decreases with increasing temperature from 25 to 200 °C. However, the refractive index analysis suggests a more complex phenomenon than simple water desorption.

Tema: Biomateriales poliméricos e ingeniería de tejidos

Palabras claves: chitin, chitosan, swelling kinetics, thermal behavior, in-situ ellipsometry

BPIT-55



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Inmovilización de las proteínas albúmina y agregano sobre superficies poliméricas obtenidas por plasma.

Bibiana Cruz Lopez, Juan Morales Corona, Roberto Olayo
Universidad Autónoma Metropolitana

jmor@xanum.uam.mx

RESUMEN

Una de las estrategias que ha propuesto la ingeniería de tejidos para poder diseñar órganos artificiales es mimetizar las matrices extracelulares, MEC. Algunos de los componentes de las MEC son fibras de colágeno de diferentes tipos, factores de crecimiento, fibronectina, y diferentes tipos de proteínas. En este trabajo se busca inmovilizar diferentes tipos de proteínas sobre superficies de polipirrol sintetizadas por plasma para ayudar a mimetizar las MEC. En este trabajo se realizó la inmovilización de las proteínas albúmina de suero fetal bovino (AB) y agregano de cartílago bovino (AG), sobre superficies poliméricas obtenidas por la técnica de polimerización por plasma. Con el fin de poder crear un mejor ambiente propicio en el cual las células puedan proliferar con una mejor respuesta de crecimiento. Se depositó una película delgada de Polipirrol (PPy), Polianilina (PAn), Polialilamina (PAlly) y Polipirrol dopado con Iodo (PPy/I) sobre cubreobjetos de vidrio (Corning, 22mmX22mm) las condiciones de operación del reactor de plasma fue una potencia de 30W, una radiofrecuencia de 13.56HHz y tiempo total de síntesis de 1h para PPy, PAn y PAlly, y de 20W PPy/I.

La inmovilización de las proteínas se determinó por medio de FTIR-ATR y espectroscopia Raman. La morfología de las muestras se estudió por medio de microscopia SEM y el estudio superficial de nuestro material por medio del ángulo de contacto.

Tema: Biomateriales poliméricos e ingeniería de tejidos

Palabras claves: albumina, agregano, polimerización por plasma

BPIT-61



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Andamios electro hilados de pga y plla recubiertos de ppy-i para cultivo de células de piel.

Graciela Ruiz Velasco¹, Francisco Martinez Flores², Juan Morales-Corona¹, Roberto Olayo¹

¹universidad Autonoma Metropolitana, ²instituto Nacional De Rehabilitacion

jmor@xanum.uam.mx

RESUMEN

La piel es el órgano más grande de nuestro cuerpo y está expuesto a daños como arrugas, vitíligo, manchas, envejecimiento, etc. También puede sufrir daños severos por quemaduras desde primer a tercer grado. Cuando la piel sufre daño es necesario hacerle un trasplante para que sane o se recupere parcial o totalmente. En este trabajo se muestra la caracterización fisicoquímica de andamios electro hilados de PGA y PLLA recubiertos por una película delgada de PPy-I. La película de PPy-I se sintetizó a una presión de 3.0×10^{-1} Torr, una frecuencia de 13.56MHz, potencia de 20W y un tiempo total de síntesis de 60 min. Los andamios modificados se caracterizaron usando las técnicas de difracción de rayos X, SEM, FTIR y ángulo de contacto. A estos andamios se les realizó el cultivo de células embrionarias de riñón, fibroblastos humanos derivados de piel, keratinocitos primarios de humano y Tenocitos humanos derivados de piel. Los resultados muestran que el andamio de PLLA-PPy-I es el más apropiado para ser usado en la generación de una piel artificial.

Tema: Biomateriales poliméricos e ingeniería de tejidos

Palabras claves:piel, electrohilado, andamios poliméricos

BPIT-62



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



Uso de polímeros de pirrol como implantes en lesiones traumáticas de médula espinal.

Roberto Olayo¹, Laura Alvarez Mejia¹, Hermelinda Salgado Ceballos², Guillermo Cruz Cruz³, Guadalupe Olayo Gonzalez³, Araceli Diaz Ruiz⁴, Camilo Rios⁴, Rodrigo Mondragon Lozano⁵, Juan Carlos Axayacatl Morales Guadarrama⁵, Dora Nava⁵, Juan Morales Corona⁵,

¹universidad Autonoma Metropolitana, ²instituto Mexicano Del Seguro Social, ³instituto Nacional De Investigaciones Nucleares,

⁴instituto Nacional De Neurologia Y Neurocirugia, ⁵universidad Autonoma Metropolitana

jmor@xanum.uam.mx

RESUMEN

Polímeros derivados de pirrol y sintetizados por plasma han sido usados como implantes en lesiones traumáticas de médula espinal, ME, en ratas. En este trabajo se comparan tres tipos de polímeros de pirrol obtenidos por técnicas diferentes: química, electroquímica y polimerización por plasma. Se discuten sus diferencias químicas y estructurales y se compara la recuperación funcional producida por cada material en la función motora cuando se implanta en ratas que fueron sometidas a una lesión de médula espinal.

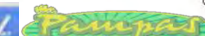
Los animales que se usaron para implantarlos fueron ratas hembras, se mantuvieron en condiciones estándares de laboratorio con libre acceso a comida y agua. Todas las ratas fueron sometidas a cirugía de ME con corte transversal comprobando con un gancho de microcirugía que todas las vías nerviosas fueran desconectadas, la operación se realizó al un nivel torácico T9. Los grupos experimentales fueron: Control, PPPy, Pirrol químico, ChPPy-1, y Electroquímico (PPy-PEG).

La función motora de las extremidades inferiores se evaluó usando la escala BBB una vez a la semana durante 4 semanas después de la lesión traumática de la médula espinal. Los animales implantados con el polímero-plasma muestran una mayor recuperación funcional que los otros. La diversidad química de los polímeros por plasma aumenta las interacciones del material con las células que componen el tejido de la médula espinal permitiendo una mayor recuperación funcional.

Tema: Biomateriales poliméricos e ingeniería de tejidos

Palabras claves: implantes poliméricos, polipirrol

BPIT-63



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Estudio del efecto de la orientación sobre la morfología de nanofibras de plla: dispersión de rayos-x a bajo ángulo (saxs)

Raúl Montiel¹, Roberto Olayo, Juan Morales
Universidad Autónoma Metropolitana, México
luar@xanum.uam.mx¹

RESUMEN:

Se presenta el estudio del cambio en la morfología de nano-fibras de PLLA, por el efecto de la orientación inducida por la velocidad del colector cilíndrico. Dicho estudio se realiza por medio de Dispersión de Rayos X a Bajo Ángulo (SAXS). Las nano-fibras de PLLA son usadas en Ingeniería de Tejidos para la potencial regeneración de órganos vivos. En la regeneración de la matriz extracelular, la caracterización de la morfología de las nano-fibras es importante porque la viabilidad, fijación y proliferación celular está fuertemente vinculada al diseño de la estructura de soporte de las células o andamio. La porosidad y el diámetro de las nano-fibras condicionan la fluidez de los nutrientes y la comunicación celular. Las características de soporte celular de los andamios, es decir las propiedades mecánicas de estos, se relacionan a las dimensiones y forma de la morfología molecular interna de las propias nano-fibras. En este estudio se analiza el cambio morfológico molecular interno en relación a la orientación y tensión producido por un colector cilíndrico a diferentes velocidades de rotación, en el proceso de Electro-hilado.

Tema: biomateriales poliméricos e ingeniería de tejidos

Palabras clave: Nanofibras, SAXS, PLLA, Andamios

BPIT-66



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



Andamios generados mediante electrohilado, modificados por plasma y evaluados mecánicamente para la regeneración de tejido cartilaginoso articular.

¹Nancy C Islas Arteaga*, ¹Xinah Herón Gutiérrez García, ²Atlántida Raya Rivera, ³Juan Morales Corona, ³Roberto Olayo.

¹Departamento de Ingeniería Eléctrica, Universidad Autónoma Metropolitana, ²Hospital Infantil de México Federico Gómez, Laboratorio de Investigación Quirúrgica e Ingeniería de tejidos, ³Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, México

*oaagr@xanum.uam.mx

RESUMEN:

La pérdida de un tejido o de su función, debido a defectos congénitos, enfermedad o trauma, es uno de los problemas más frecuentes y costosos que enfrenta la medicina, tal es el caso del cartílago donde estudios previos han declarado de manera preliminar la viabilidad de la construcción del cartílago in vitro, sin embargo, los resultados aún no son satisfactorios.

En este trabajo se presenta un andamio a base de biomateriales que mejoren la adherencia celular y que se degrada lentamente para dar tiempo al cartílago articular para generar su propia matriz extracelular.

Los soportes poliméricos de ácido poliláctico (PLA) / policaprolactona (PCL) fueron producidos mediante la técnica de electrohilado, las membranas se modificaron superficialmente depositando una película de Polipirrol dopado con Iodo (PPy/I) sobre el andamio mediante un reactor de plasma, los sustratos recubiertos con PPy/I fueron sumergidos en una solución de Agrecano (AG) durante 24 horas, posteriormente se enjuagaron con agua destilada durante 10 minutos y se dejaron secar a temperatura ambiente en un desecador a vacío.

La adhesión del AG sobre el andamio se determinó mediante FTIR-ATR y SEM y la morfología por medio de microscopía óptica y SEM, para el análisis del comportamiento mecánico del material se realizaron ensayos de tracción para obtener el módulo de Young, cedencia, máximo esfuerzo y extensión al 5% de esfuerzo.

Tema: biomateriales poliméricos e ingeniería de tejidos

Palabras clave: Ingeniería de Tejidos, andamios, PLA.

BPIT-68





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Diseño de una matriz extracelular polimérica temporal para ingeniería de tejidos

¹Roberto Olayo, ²Nancy C Islas Arteaga, ³Atlántida Margarita Raya Rivera, ¹Juan Morales Corona
¹Departamento de Física Universidad Autónoma Metropolitana*, ²Departamento de Ingeniería Eléctrica
Universidad Autónoma MetropolitanaDe, ³Hospital Infantil de México Federico Gómez,
Laboratorio de Investigación Quirúrgica e Ingeniería de tejidos, México
¹oagr@xanum.uam.mx*

RESUMEN:

La complejidad de la matriz extracelular (MEC), le da la capacidad para cumplir múltiples funciones dentro de los tejidos, estas van desde permitir la adhesión celular y dar soporte al tejido, hasta presentar respuesta a diferentes estímulos mecánicos y permitir la vascularización. Estas funciones son fundamentales cuando se trata de diseñar un andamio que al menos temporalmente funciones como MEC permitiendo el crecimiento y viabilidad celular. También se busca que el andamio polimérico substitulla a la MEC durante un tiempo suficiente para que las mismas células generen la nueva MEC.

En este trabajo se discuten los diseños de andamios para Ingeniería de tejidos con funciones más ambiciosas que solamente soportar las células, además los diferentes comportamientos de los neotejidos, presentando la influencia del comportamiento del andamio y de su capacidad para permitir la obtención de un tejido sustituto con una MEC que permita las funciones del tejido original. Se presentan diferentes composiciones de andámios poliméricos y los mecanismos para agregar factores de crecimiento y otras proteínas funcionales que favorecen la generación de una nueva MEC funcional.

Tema: biomateriales poliméricos e ingeniería de tejidos

Palabras clave: Matriz Extra-celular, Andamio, tratamiento superficial

BPIT-69



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Fabricación y caracterización biológica de matrices compuestas de polímeros- hidroxiapatita cubiertas con polipirrol para su uso como andamios en tejido óseo.

¹M. G. Flores Sánchez*, ²A. M. Raya Rivera, ²R. González Pérez, ³J. Morales Corona, ³R. Olayo

¹Departamento de Ingeniería Eléctrica, Universidad Autónoma Metropolitana, ²Hospital Infantil de México Federico Gómez, Laboratorio de Investigación Quirúrgica e Ingeniería de tejidos, ³Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, México

*oagr@xanum.uam.mx

RESUMEN:

Los tumores óseos constituyen la séptima causa de muerte por cáncer, uno de ellos es el osteosarcoma que se origina en las células óseas y se asienta principalmente en la metafisis de huesos largos. Generalmente se requiere un injerto o sustituto de hueso para ayudar a la reparación de una deficiencia esquelética debida a este tipo de enfermedad. Una de las técnicas más utilizadas para la fabricación de matrices porosas es el Electrohilado, que consiste en la aplicación de alto voltaje para crear un campo eléctrico fuerte buscando atraer partículas eléctricamente cargadas de una solución polimérica, desde un sistema inyector hacia una superficie donde se solidifica (colector) formando micro y nanofibras.

En este trabajo se utiliza la Técnica de Polimerización por Plasma para recubrir fibras con Polipirrol (PPy) y modificar las propiedades de superficie químicas y físicas de las matrices hechas a base de Poliácido Lactico (PLA) e Hidroxiapatita (HA). Utilizar Polipirrol representa una ventaja en la proliferación de las células generadoras de tejido óseo (osteoblastos, osteocitos, osteoclastos) debido a que provee estimulación celular. Se realizó cultivo in vitro, partiendo de una toma de biopsia de médula ósea de fémur de conejo, se extraen las células de interés y se realiza una siembra secuencial de dichas células en las matrices. Se evaluó con SEM y se realizaron estudios de viabilidad celular.

Tema. Biomateriales poliméricos e ingeniería de tejidos

Palabras clave: hueso, andamio, Hidroxiapatita, PLA

BPIT-70



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



Diseño y construcción de un dispositivo versátil para la caracterización mecánica y/o estímulo de biomateriales y tejidos

¹Xinah Herón Gutiérrez García, ²Juan Morales-Corona, ²Roberto Olayo*

¹Departamento de Ingeniería Eléctrica, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa,

²Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, México.

*oagr@xanum.uam.mx

RESUMEN:

Las pruebas biomecánicas son una parte importante de la caracterización tanto de los biomateriales como para diferentes tejidos, esto puede identificar patologías o establecer la calidad de un tejido generado por Ingeniería de Tejidos. El contar con pruebas de tensión, compresión, y posiblemente dinámicas, permite probar los materiales que se van a usar como andamios y además, seguir su evolución de los tejidos prueba. Otra posibilidad es la de someter a estímulos mecánicos al tejido durante su crecimiento para mejorar su desempeño.

El presente trabajo discute un equipo construido para trabajar con pruebas mecánicas para andamios y tejidos. El prototipo está constituido por el sistema arduino, lo que permite incorporar una gran variedad de sensores electrónicos, de igual forma se le puede dar la capacidad de afectar el progreso del experimento incorporando dispositivos como luces, motores, actuadores, entre otros. El dispositivo incorpora un actuador con capacidad mecánica de 70lbs, velocidad hasta de 369 mm/min y resolución de 1.375um. Un microscopio digital el cual es controlado por la interface de usuario y que sincroniza la toma de imágenes o video, una celda de carga con capacidad de 445N (100lb) de tensión y presión.

Se presentan pruebas de andamios electrohilados de poliácido láctico y policaprolactona, así como el programa que maneja el equipo y su despliegue de datos.

Tema: Biomateriales poliméricos e ingeniería de tejidos

Palabras clave: Propiedades Mecánicas, Ingeniería de tejidos, andamios

BPIT-73





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Evolución de estados químicos en polímeros por plasma

Guillermo J. Cruz Cruz¹, Ma. Guadalupe Olayo González, Lidia Ma. Gómez Jiménez, Maribel González Torres, Francisco González Salgado

Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Universidad Autónoma del Estado de México

¹ guadalupe.olayo@hotmail.com

RESUMEN:

Se presenta un estudio sobre la evolución de estados químicos en polímeros por plasma tomando en cuenta las condiciones termodinámicas y energéticas en las que se desarrollan las síntesis, fase gaseosa y colisiones con partículas aceleradas en campos eléctricos, las cuales promueven crecimiento por deshidrogenación y formación de enlaces múltiples. La estructura de los materiales se estudió por espectroscopías infrarroja y fotoelectrónica de rayos x, tomando en cuenta los orbitales 1s de los elementos mayoritarios de los polímeros. Los resultados muestran los porcentajes de los principales estados químicos atómicos con los que se puede seguir retrospectivamente la formación de los polímeros. Se presentan varios casos de estudio de polímeros heterocíclicos aromáticos y alifáticos.

Tema: Biomateriales Poliméricos e Ingeniería de Tejidos

Palabras clave: Estados químicos, polimerización por plasma

BPIT-87



Coahuila de Zaragoza "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Structural analysis and mechanics reaction of chitosan/pvp/mimosa tenuiflore

Bárbara Susana Gregori Valdés ¹, Norma Aurea Rangel Vázquez ², Francisco Rodríguez Félix ³

¹ Institute for biotechnology and bioengineering, Portugal, ² División de Estudios de Posgrado e Investigación y Departamento de Metal-mecánica del Instituto Tecnológico de Aguascalientes, México,

³ Departamento de Investigación y Posgrado en alimentos, Universidad de Sonora, México

² norma_rangel79@yahoo.com.mx

RESUMEN

Computational chemistry is the application of chemical, mathematical and computing skills to the solution of interesting chemical problems. It uses computers to generate information such as properties of molecules or simulated experimental results. Semi-empirical techniques use approximations from empirical (experimental) data to provide the input into the mathematical models. Through the application of computational chemistry was determined a possible structure of the Chitosan/PVP/Mimosa tenuiflora using methods semi-empirical (PM3 and AM1, respectively). It was observed the presence of hydrogen bonds to form a three-dimensional network. We calculated the electrostatic potential to determine sites of bond through the formation of hydrogen bond, also were the main signals of FTIR. The results of both methods are very similar.

Tema: Materiales compuestos y mezclas poliméricas

Palabras claves: Chitosan, PVP, Mimosa tenuiflora, AM1, PM3, simulation

MCMP-02



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Estudio del efecto de percolación eléctrica en un material compuesto PE/PPy

Aldo Patiño Reyes¹, Alfredo Olarte Paredes^{1*}, René Salgado Delgado²,

Areli Marlen Salgado Delgado², José Campos Álvarez³

¹ Departamento de Metal-Mecánica, Instituto Tecnológico de Zacatepec, México, ² División de Estudios de Posgrado e Investigación, Depto. Ing. Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Zacatepec,

México, ³ Instituto de Energía Renovables, UNAM, México

* olarte.paredes@gmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la influencia de la concentración del polipirrol (PPy) sobre las propiedades conductivas de un compuesto de polietileno (PE). La caracterización eléctrica del material compuesto de PE/PPy se realizó por medio de Efecto Hall por técnica de Van Der Pauw. El mezclado de los materiales se llevó a cabo por fusión directa y esfuerzos de cizalla controlando la concentración de Polipirrol entre el 10 al 40% dentro de la matriz polimérica de PE. La gráfica de umbral de percolación mostró que el compuesto analizado tiene una resistividad de 1604 a 108Ω·cm con concentraciones de 30 a 40% de PPy respectivamente.

Tema: Materiales compuestos y mezclas poliméricas

Palabras claves: polietileno, polipirrol, fusión, Efecto Hall, resistividad

MCMP-06



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Preparación y caracterización de membranas por la técnica de electrohilado, compuestas por polimetilmetacrilato y dióxido de titanio

Federico Ohlmaier, Mónica Castillo
Universidad de Sonora, México
federico.ohlmaierde@correoa.uson.mx

RESUMEN

La técnica de electrohilado es un método eficaz para la producción de nanofibras. Este proceso implica la aplicación de un fuerte campo electrostático a un capilar conectado con un depósito que contiene una solución de hilado. Debido a la alta área superficial inherente a las fibras electrohiladas, estas fibras orgánicas o inorgánicas son de interés para una gran variedad de aplicaciones, incluyendo membranas semi-permeables, filtros, refuerzo para material compuesto, dispositivos ópticos y electrónicos.

El polimetilmetacrilato (PMMA) es un polímero muy conocido y de fácil obtención. Posee un punto de fusión 180°C, es un polímero termoplástico y transparente de la familia de los poliésteres, destaca frente a otros plásticos transparentes en cuanto a su resistencia a la intemperie y su resistencia al rayado. Algunas aplicaciones del PMMA son: elaboración de instrumentos ópticos en la industria aeroespacial, automovilística, así como en la agricultura.

El dióxido de titanio (TiO₂) es un material cerámico abundante y muy importante ya que es un fuerte oxidante, posee excelente estabilidad química, buena resistencia a la corrosión y una rentabilidad competitiva. Por otra parte el dióxido de titanio ha sido considerado como uno de los mejores semiconductores fotocatalíticos disponibles para la fotocatalisis, debido a su alta fotoactividad y fotodurabilidad.

En el presente trabajo se llevó a cabo la preparación de membranas compuestas por polimetilmetacrilato, así como dióxido de titanio por la técnica de electrohilado, con la finalidad de estudiar el efecto morfológico que brinda la presencia de este último a las membranas generadas.

Tema: Materiales Compuestos y Mezclas Poliméricas

Palabras claves: electrohilado, polimetilmetacrilato, dióxido de titanio

MCMP-14



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Polimerización química in situ de polipirrol en las membranas fibrosas poliméricas obtenidas al azar y alineadas por electrohilado

Alma Leticia Nájera Luna, María Mónica Castillo Ortega

Universidad de Sonora, México

alma_najeraluna@hotmail.com

RESUMEN

El electrohilado es un método que se ha utilizado para elaborar fibras poliméricas, con diámetros que van desde nanómetros hasta micrómetros de polímeros naturales tales como colágeno (Col), poli ácido láctico (PLLA) y elastina (ELN) para el desarrollo de membranas, con aplicaciones en microencapsulación, liberación controlada de fármacos y regeneración de tejidos, entre muchas otras aplicaciones[1-3].

En este trabajo se presentará la obtención de membranas fibrosas de Col y PLLA, así como sus mezclas con ELN, utilizando el método de electrohilado con sus distintos arreglos, se variaron sistemáticamente las siguientes condiciones, para la preparación de las membranas fibrosas poliméricas: concentración de las soluciones poliméricas, solventes, velocidad de flujo, tipo de colector, distancia entre la punta de la aguja y el colector y voltaje; Se enfocara en la etapa en la cual se lleva a cabo el recubrimiento de la membrana con polipirrol, presentando la evolución de conductividad eléctrica, se mostrara la morfología de las membranas fibrosas por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), así como la evolución de sus propiedades mecánicas y análisis de espectroscopia de infrarrojo. Las propiedades de los materiales obtenidos abren interesantes posibilidades para nuevas aplicaciones tales como en ingeniería de tejido neuronal.

Tema: Materiales Compuestos y Mezclas Poliméricas

Palabras claves: electrohilado, polipirrol, poliácido lactico, colageno y elastina

MCMP-15



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Adsorción y desorción del complejo cobre-yoduro sobre membranas de acetato de celulosa-polímeros electroconductores

Irela Santos Saucedo, María Mónica Castillo Ortega

Universidad de Sonora. México

irelassauceda@hotmail.com

RESUMEN

En trabajos previos se ha reportado la preparación y caracterización de membranas de acetato de celulosa (AC) recubiertas con polímeros electroconductores (PEC) como la polianilina (PAni) y polipirrol (PPy), con su aplicación potencial en procesos de intercambio iónico para la recuperación y desorción de oro en su forma complejo oro-yoduro [1].

En este trabajo se reportará la evaluación de estas membranas para la recuperación y desorción de cobre en su forma complejo cobre-yoduro, así como evaluar la selectividad de las membranas en presencia de los complejos de ambos metales, oro y cobre.

Se estudiará la capacidad de adsorción de metales variando el tiempo de contacto entre la membrana y la solución del complejo metálico, también se analizará el efecto de la relación sólido/líquido (gramos de membrana /litro de solución) sobre el porcentaje de metal extraído. Los datos de adsorción en el equilibrio se ajustaran a los modelos de Langmuir y Freundlich y finalmente el proceso de desorción del complejo metálico se realiza con una solución de hidróxido de amonio (NH₄OH). La concentración del metal en la solución se determina por espectroscopia de absorción atómica. Las membranas se caracterizaran mediante microscopia electrónica de barrido, y propiedades eléctricas.

Tema: Materiales Compuestos y Mezclas Poliméricas

Palabras claves: Polianilina, Polipirrol, Adsorción, Desorción, Cobre, Selectividad

MCMP-22



Coahuila de Zaragoza
Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Preparación y caracterización de mezclas de polietileno de baja densidad con poli(ácido lactico)

Jesús Manuel Quiroz Castillo ¹, Dora Evelia Rodríguez Félix ², Heriberto Grijalva Monteverde ³, Pedro

Jesús Herrera Franco ⁴

Universidad de Sonora México, ⁴ Centro de Investigaciones Científicas de Yucatán México

¹ dora@polimeros.uson.mx

RESUMEN

Al utilizar polímeros sintéticos surge como problema asociado la contaminación ambiental, producto del desecho de los plásticos. Los polímeros termoplásticos sintéticos son conocidos por su alta resistencia a la degradación biológica. El uso de polímeros biodegradables ha contribuido a la reducción de los problemas ambientales, pero el costo de producción de estos materiales es todavía alto. Mezclar polímeros naturales y sintéticos es una manera sencilla y práctica de producir nuevos materiales con propiedades útiles.

En este trabajo se prepararon mezclas de polietileno (PE) con poli(ácido láctico) (PLA). La preparación de estas películas se realizó por medio de moldeo por extrusión, variando la concentración de los componentes en las mezclas para determinar el efecto sobre sus propiedades, se utilizó polietileno injertado con anhídrido maléico (PEgMA) como compatibilizante [3]. Una vez obtenidas las películas, se evaluaron y compararon sus propiedades a través de las siguientes técnicas de caracterización: FTIR, SEM y esfuerzo a la tensión.

Tema: Materiales Compuestos y Mezclas Poliméricas

Palabras claves: poli(acido lactico), polietileno, anhídrido maleico

MCMP-25



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Preparación y caracterización de películas extruidas de poli(ácido láctico) y quitosano

Heidy Burrola Nuñez¹, Dora Evelia Rodríguez Félix², Tomas Jesús Madera Santana³
Universidad de Sonora México³ Centro de Investigación en Alimentos y Desarrollo México
heidy_sama@hotmail.com

RESUMEN

El poli (ácido láctico) es un poliéster alifático termoplástico derivado de recursos renovables. Se puede degradar bajo ciertas condiciones como en presencia de oxígeno, pero es difícil de reciclar. Esto es muy importante desde el punto de vista ecológico. Sus propiedades mecánicas son parecidas al PET y se puede procesar mediante extrusión.

Por otro lado, el quitosano es un polisacárido lineal compuesto de cadenas distribuidas aleatoriamente de β -(1-4) D-glucosamina (unidades deacetiladas) y N-acetil-D-glucosamina (unidad acetilada). Se ha demostrado tener propiedades antimicrobianas, principalmente contra microorganismos responsables de la putrefacción y mejora considerablemente el periodo de vida de los alimentos empacados¹.

En el presente trabajo se busca obtener películas por el método de extrusión debido a que es el método más usado en la industria.

Se prepararon películas con diferentes proporciones de quitosano/poli (ácido láctico) con la finalidad de obtener un material que tenga las mejores características posibles para un futuro uso en materiales con propiedades antimicrobianas y que sea completamente biodegradable. Las películas preparadas de PLA/Quitosano se caracterizaron mediante los métodos de resistencia a la tensión, Espectroscopia de Infrarrojo y Microscopia electrónica de barrido.

Tema: Materiales Compuestos y Mezclas Poliméricas

Palabras claves: Poli(ácido Láctico), Quitosano, extrusión, PLA, biodegradable, infrarrojo, tensión, barrido.

MCMP-26



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



Preparación y caracterización de mezclas extruidas de polietileno de baja densidad y quitosano modificado con poli(ácido láctico)

Dora Evelia Rodríguez Félix¹, Heriberto Grijalva Monteverde¹, Jesús Manuel Quiroz Castillo¹, Lauren Lucero Lizárraga Laborín², Pedro Jesús Herrera Franco³, Tomás Jesús Madera Santana⁴

¹Universidad de Sonora, ²Universidad de Estado de Sonora, ³Centro de Investigación Científica de Yucatán, ⁴Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, México
dora@polimeros.uson.mx

RESUMEN

Actualmente los materiales plásticos son muy utilizados a nivel comercial como envases o envolturas de sustancias o artículos alimenticios, los cuales son desechados al medio ambiente luego de su utilización, lo que causa un grave problema ambiental; como una alternativa a este problema se ha propuesto el estudio la preparación de mezclas de polímeros sintéticos comunes con polímeros naturales, con la finalidad de producir nuevos materiales con propiedades útiles para su aplicación y a la vez amigables con el medio ambiente.

En la literatura se ha reportado un gran número de investigaciones de mezclas de polímeros sintéticos con biopolímeros como el quitosano, sin embargo el método empleado para la obtención de las películas es el método de casting, por lo que el uso de un método de gran utilidad a nivel industrial como el moldeo por extrusión aumenta el potencial de aplicaciones de estos materiales.

En este sentido, en el presente trabajo se prepararon mezclas extruidas de uno de los polímeros sintéticos más utilizado en la actualidad: polietileno, con un polímero natural biodegradable: el quitosano derivatizado con poli(ácido láctico).

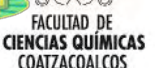
La derivatización del quitosano se realizó tomando en cuenta las buenas propiedades mecánicas del poli(ácido láctico) así como su facilidad para ser extruido; obteniéndose un material con buenas propiedades mecánicas y fácil procesamiento.

La caracterización de las películas obtenidas se llevó a cabo mediante el estudio de la resistencia a la tensión, espectroscopía de infrarrojo, calorimetría diferencial de barrido, análisis termogravimétrico y microscopía electrónica de barrido.

Tema: Materiales compuestos y mezclas poliméricas

Palabras claves: Extrusión, polietileno, quitosano, poliácido láctico, derivatización

MCMP-34





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Synthesis and characterization of poly(acrylamide-co-silver acrylate)

Salvador García Enriquez¹, Rosa Elva Rivera Santillán², Fernando Bautista³

¹Centro de Enseñanza Técnica Industrial, ²Universidad Nacional Autónoma de México, ³Universidad de Guadalajara

ferbautistay@yahoo.com

RESUMEN

The synthesis by emulsion polymerization and the characterization by a battery of techniques of poly(acrylamide-co-silver acrylate) (Am/AgAc) are reported here. Reaction rates were fast and conversions around 85% in less than one hour are obtained, regardless of the acrylamide and silver acrylate initial ratio employed (Am/AgAc = 90/10, 80/20, 70/30, 60/40). Particle size was in the range of 150 to 200 nm, it depends on the Am/AgAc ratio. Hydrogel formation was corroborated by infrared and atomic absorption spectroscopies, which revealed that the AgAc content ranged from ca. 1 to 3.5 wt.%, depending on the initial Am/AgAc ratio. Differential scanning calorimetric measurements depicted that the poly(Am-co-AgAc) has two glass transition temperatures: one at ca. -49 °C due to relaxation of the hydrogel backbone domains rich in Am and another ca. 35 °C due to the relaxation of the backbone domains where the AgAc-units content was higher. Rheological properties depend on AgAc, in particular Young moduli increased as the copolymers became richer in AgAc. Antibacterial tests against *Escherichia coli* revealed that the bacteria population diminishes after contact with the hydrogel. Also, we demonstrated the optical and rheological responses of the hydrogel. Potential applications are: as contact lens light sensible, dispersed in a cream as a sun light protector, etc.

Tema: Materiales compuestos y mezclas poliméricas

Palabras claves: hydrogel

MCMP-37



Coahuila de Zaragoza
Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Caracterización de compósitos biodegradables de almidón termoplástico reforzados con partículas de madera de Eucalipto

Arturo Javier Barrios Guzmán¹, Salvador García Enriquez², José de Jesús Rivera Prado², María Guadalupe Lomeli Ramírez^{2*}

¹Departamento de Ingeniería Química / Universidad de Guadalajara, ²Departamento de Madera, Celulosa y Papel / Universidad de Guadalajara
*glomeli@dmcyp.cucei.udg.mx

RESUMEN

Los biopolímeros llaman cada vez más la atención mundial al considerarse como polímeros amigables con el medio ambiente, ya que son producidos a partir de fuentes renovables, son biodegradables y pueden ser considerados como una alternativa de uso a los plásticos derivados del petróleo. Dentro de los biopolímeros, el almidón es considerado un polímero prometedor para producir el material conocido como almidón termoplástico. Para mejorar sus propiedades se incorporan fibras naturales llegando a constituir los compósitos verdes o compósitos biodegradables.

Los materiales de estudio fueron elaborados con almidón de mandioca (*Manihot esculenta*), glicerina y diversas proporciones de partículas de madera de eucalipto (*Eucalyptus grandis*). Los compósitos fueron elaborados en prensa hidráulica. La caracterización de los materiales de estudio fue realizada mediante SEM, microscopía óptica, difracción de rayos X, absorción de humedad (2 y 24 horas) y propiedades mecánicas (ensayo de tracción). La incorporación de partículas de madera en la matriz termoplástica mejoró las propiedades de resistencia a la tracción, el módulo de elasticidad, y como consecuencia la elongación disminuyó conforme se incremento la cantidad de madera. La microscopía electrónica de barrido de la superficie de fractura de probetas ensayadas a tracción mostró buena adherencia entre la partícula de madera y la matriz de almidón. Con la microscopía óptica no se observaron defectos como burbujas de aire en la matriz y en general presentaron buena distribución del refuerzo en el compósito. La absorción de humedad en los materiales de estudio disminuyó con la adición de madera a la matriz termoplástica.

Tema: Materiales compuestos y mezclas poliméricas

Palabras claves: almidón termoplástico, biodegradable, madera, eucalipto

MCMP-39



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Síntesis de matrices organometálicas de TiO/PPy sintetizadas por plasmas de vapor de agua

Francisco González Salgado¹, Guillermo J. Cruz Cruz², Ma. Guadalupe Olayo González², Geneveva García Rosales³, Maribel González Torres⁴, Lidia Ma. Gómez Jiménez⁴

¹Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Instituto Tecnológico de Toluca, ²Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, ³Instituto Tecnológico de Toluca, ⁴Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Universidad Autónoma del Estado de México

²guillermoj.cruz@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis de matrices organometálicas de óxido de titanio (TiO) y polipirrol (PPy) para uso potencial en celdas solares como fotocolectores. Para su síntesis se contemplaron dos precursores de TiO, tetrapropóxido de titanio (TTP, $\text{Ti}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_4$) y tetraisopropóxido de titanio (TTIP, $\text{Ti}(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4$), y pirrol (Py, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}-$) para la formación del polímero. Para la síntesis se formaron combinaciones TTP-Py y TTIP-Py en fase líquida con relación másica 1:1 que se congelaron y colocaron en portaobjetos de vidrio dentro de un reactor tubular a baja presión. Las reacciones químicas se llevaron a cabo con descargas eléctricas resistivas de resplandor a 13.56 MHz, 0.7-0.8 mbar, 100 W e intervalos de tiempo de 60 y 120 min. La estructura y morfología de los compuestos se realizó por espectroscopia infrarroja y microscopía electrónica de barrido. Todas las matrices formaron películas delgadas sólidas de combinaciones TiO/PPy, sin embargo, a tiempos mayores a 60 min aparecen tendencias a formar partículas esféricas sobre la superficie de las películas. Las partículas sintetizadas a partir de TTP-Py tienen diámetro promedio de 630 nm. El estudio de la estructura de los compuestos TiO/PPy muestra grupos químicos C=C y Ti-O relacionados con la estructura de ambos precursores.

Tema: Materiales compuestos y mezclas poliméricas

Palabras clave: óxido de titanio, polipirrol, plasma

MCMP-42



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Efecto de la polifenilsulfona en las propiedades mecánicas de resinas epoxídicas de DGEBA con DDM y DDS.

¹Humberto Vázquez Torres*, ²Asdrúbal Cedeño

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, Depto. de Física, México, ²Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela

¹Email: hvto@xanum.uam.mx*

RESUMEN:

Se estudió el efecto de la polifenilsulfona (PPSU) en las propiedades mecánicas de resinas epoxídicas de diglicidilmetacrilato de bisfenol-A (DGEBA) con dos diferentes diaminas: diaminodifenilmetano (DDS) y diaminodifenilsulfona (DDM). La PPSU mejoró la resistencia a la tensión a la ruptura, hasta en cuatro veces cuando el contenido del PPSU fue de 15 partes por cien de resina (phr); mientras que el sistema DDM mostró una mejora de esta misma propiedad hasta en tres veces. La resistencia a la compresión también mejoró en ambos sistemas en 3.5 y 3.0, respectivamente, para el mismo contenido de PPSU. Interesantemente, la resistencia a la fractura tipo Izod se incrementó en 120% para el sistema DDS y en 100% para el sistema DDM. Por otro lado, las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) indicaron que ambos sistemas son interpenetrados. Además, ambos sistemas se caracterizaron por calorimetría diferencial de barrido modulada (DSCM) y espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) con el accesorio de reflectancia total atenuada (ATR).

Tema: Materiales compuestos y mezclas poliméricas

Palabras clave: Resinas epoxídicas, DDM, DDS, propiedades mecánicas.

MCMP-78



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Composite plástico-madera, utilizado en restauración de esculturas de madera

¹Pedro Pica Brizuela, ¹ José Álvaro Zarate Ramírez, ¹Nora Beatriz Ramos Ponce, ²María Guadalupe Lomelí Ramírez, ²Salvador García Enríquez*.

¹Escuela de Conservación y Restauración de Occidente, ² Universidad de Guadalajara, México
sgarcia@ceti.mx*

RESUMEN:

Para la restauración de una escultura en madera policromada es fundamental conocer la técnica de manufactura, al igual que su estado de conservación. Uno de los principales problemas es el ataque de insectos xilófagos, los cuales generan oquedades a través de la estructura, debilitando fuertemente las propiedades mecánicas de la pieza. Una alternativa en la restauración de las piezas dañadas es la utilización de composites plástico-madera. El Poli(etil metacrilato-co-metil acrilato) fue disuelto en etanol y mezclado con partículas de pino en composiciones de 67/33, 64/36 y 61/39 % en peso respectivamente. El mezclado se realizó de forma manual, después del mezclado se dejó evaporar el solvente. Los tres composites presentaron buen manejo durante su manipulación, previo a la evaporación del solvente. Se observó un aumento en el Módulo de Young, Elongación Máxima y Esfuerzo Máximo de Deformación al incrementar la cantidad de partículas de madera y disminuir la cantidad de la matriz polimérica.

Tema: Materiales compuestos y mezclas poliméricas

Palabras clave: Composites, restauración, oquedades

MCMP-84



Coahuila de Zaragoza "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Aprovechamiento del hule de llantas de desecho, en la obtención de nuevas formulaciones ahuladas

Luis Alejandro Medina Arreguin¹, María Teresa Hajar Estrada¹, Haydee Dávila Soto¹, Manuel Díaz Hernández², Salvador García Enríquez¹

¹ Centro de Enseñanza Técnica Industrial México. ² Cámara Regional del Hule y Látex del Estado de Jalisco México
salgaren@hotmail.com

RESUMEN:

Los hules vulcanizados, son materiales que por su naturaleza química no pueden ser fundidos para el moldeo y obtención de nuevos productos con estos materiales, dando nulas posibilidades al reciclado por fundición. Sin embargo realizando ataques químicos sobre la macromolécula del hule vulcanizado es posible incorporar hasta un cierto grado estos materiales a un nuevo proceso para la elaboración de materiales ahulados espumados y nucleares. Las llantas después de su vida útil, son acumuladas en grandes tiraderos, generando contaminación. Por sus componentes, pueden ser separados y reutilizados el acero, el nylon y el hule. En este trabajo reportamos la utilización de estos hules como un material de carga en nuevas formulaciones ahuladas. Se observó un buen manejo de las pastas durante el mezclado. El tiempo de vulcanizado fue de 9 minutos. Todas las mezclas durante el vulcanizado mostraron un buen corrimiento. La estabilidad de la formulación se logro con 48 horas de curado. Se observó una disminución menor al 20 % en las propiedades del módulo elástico, resistencia máxima a la rotura, respecto al valor de la formulación de referencia, mientras que la elongación máxima se vio incrementada al incorporar una mayor cantidad de hule regenerado.

Tema: Materiales Compuestos y Mezclas Poliméricas

Palabras clave: Formulación ahulada, Llantas, aprovechamiento

MCMP-86



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Rotomoldeo de composites a base de fibras naturales

Edgar Mauricio Santos Ventura, Rubén González Núñez, Jorge Ramón Robledo Ortiz, Francisco Javier Moscoso Sánchez, Denis Rodríguez

Universidad de Guadalajara, México.

ruben.gonzalez@red.cucei.udg.mx

RESUMEN:

El proceso de rotomoldeo ha sido considerado como un método de moldeo de plástico con un gran potencial (Barhoumi et al., 2008). Para mejorar la fabricación, eficiencia y calidad del producto, se ha intentado incorporar componentes de refuerzo en los productos obtenidos por este método de procesamiento. Crawford y Throne, (2002) señalaron que la fibra como refuerzo en las piezas de polietileno rotomoldeado es un éxito y un reto de gran importancia industrial. Materiales compuestos híbridos por dos o más diferentes refuerzos en una sola matriz e incluso mezclas del mismo tipo de fibra pero distinto tamaño de partícula conocidos como materiales “auto-híbridos” poseen ventajas con respecto a composites convencionales, para obtener propiedades específicas (Yuan et al., 2008). En este estudio se reporta la fabricación de composites híbridos o auto-híbridos producidos por moldeo rotacional, el objetivo principal fue estudiar el efecto de las fibras como refuerzo de una matriz polimérica, así como el efecto de utilizar distintos tamaños de partículas y la combinación de diferentes tipos de fibras.

Tema: Materiales compuestos y mezclas poliméricas

Palabras clave: Materiales compuestos, rotomoldeo

MCMP-89



Coahuila de Zaragoza "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Recubrimientos de poliuretano autorreparables

Rubén Seoane Rivero, Koldo Gondra, Pilar Bilbao, Pilar Bilbao, Ángel Marcos-Fernández *

GAIKER-IK4

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), España

* amarcos@ictp.csic.es

RESUMEN

Se prepararon dos derivados de cumarina, monohidroxilado y dihidroxilado, que se han empleado en la preparación de oligómeros y en polímeros. Los oligómeros se prepararon mediante prepolimerización de polycaprolactona (PCL) diol y/o polioliol con hexametildiisocianato (HDI) y reacción final con la cumarina monohidroxilada. Los polímeros se prepararon reaccionando PCL diol con HDI y cumarina dihidroxilada como extendedor. También se emplearon las unidades de cumarina dihidroxilada como iniciadores en la polimerización de caprolactona, dando lugar a PCL dioles con unidades de cumarina en su estructura. A diferencia de los trabajos anteriores con cumarina dioles, en los que las unidades de cumarina formaban parte de la cadena principal, las unidades de cumarina preparadas en este trabajo, quedan colgando de la cadena principal, lo que en principio proporciona una mayor movilidad a las unidades de cumarina para reaccionar posteriormente. Los poli(éster-uretano)s finales se irradiaron con luz UV de 365 nm para producir la dimerización de las unidades de cumarina, determinándose su cinética de dimerización por UV y las propiedades físicas finales del polímero irradiado mediante DSC y medida de propiedades mecánicas. Por irradiación con luz UV de 254 nm se realizó la fotoescisión de los dímeros de cumarina, determinándose la cinética de fotoescisión de los dímeros. Se realizaron varios ciclos de fotodimerización/fotoescisión para determinar la reversibilidad del proceso. Mediante un esclerómetro se realizaron rayaduras de forma controlada en películas de polímeros fotodimerizados, y tras efectuar un tratamiento de fotoescisión seguido de fotodimerización, se evaluó la capacidad autorreparante de la película.

Tema: Síntesis y Modificación de Polímeros, Materiales Poliméricos para Aplicaciones Avanzadas

Palabras claves: Self-healing; coumarin; polyurethane; polycaprolactone

MPAA-10



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Thin film composites with polyaryleneoxindoles by Langmuir-Blodgett technique

Maria del Carmen Gutiérrez Hernández, María del Pilar Carreón Castro

Instituto de Ciencias Nucleares. Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-543,

Circuito exterior s/n, Ciudad Universitaria. Del. Coyoacán, C.P. 04510 México D.F Mexico

pilar@nucleares.unam.mx

RESUMEN

During the last century, the concentration of CO₂ has increased in the atmosphere mainly by coal, oil or gas fired power plants. To reduce these emissions the carbon dioxide has to be removed and stored safely. Separation of CO₂ from flue gas streams is a difficult application for any separation technology. Generally, two technical processes can be applied: Amine scrubbing and membrane separation [1]. However, the amines are corrosive and susceptible to degradation by trace flue gas constituents, particularly sulphur oxides. On the other hand, polymeric membranes are attractive for CO₂ separation and its concentration due to their versatility and energy efficiency. Most of the research aims at developing high performance polymers like high free volume polymers such as PIMs, polyacetylenes or polyimides, i.e. polymers having both high permeability and relatively high selectivity.

New polymers like polyaryleneoxindoles, are a promising choice in this field. In the present work different commercial membranes, acting like a substrate, and polyaryleneoxindoles were tested using the technical of Langmuir-Blodgett to prepare thin film composites.

Tema: Materiales Poliméricos para Aplicaciones Avanzadas

Palabras claves: polyaryleneoxindoles, gas-separation, Langmuir-Blodgett

MPAA-17



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Síntesis química de polipirrol en presencia del ácido l-glutámico y la l-serina

Teresa del Castillo Castro 1, Leonardo Enrique Valencia Castro 2, Jhovanna Pérez Martínez 3

Universidad de Sonora México

terecat@hotmail.com

RESUMEN

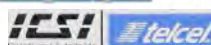
La incorporación de moléculas bioactivas a los polímeros electroconductores (PEs) constituye un método eficiente para mejorar su capacidad de interacción a nivel molecular con un entorno biológico, conservando las propiedades intrínsecas del polímero que son útiles en innumerables aplicaciones, especialmente dentro del área biomédica. Las ventajas de los PEs en el área biomédica se fundamentan en su capacidad de incorporar y/o liberar moléculas biológicas de manera controlada, la posibilidad de transferir carga de reacciones bioquímicas y la ventaja de manipular sus propiedades eléctricas, químicas y físicas según los requerimientos de la aplicación específica a la que se destinen.

En este trabajo se presenta la síntesis química de polipirrol (PPy) utilizando individualmente el ácido L-glutámico y la L-serina. Los productos se caracterizaron mediante mediciones de conductividad eléctrica, XPS, FTIR, espectroscopia de absorción UV-vis y SEM. De manera general se evidencia la formación de híbridos de PPy-aminoácido, con una mayor incorporación del aminoácido en el caso de la síntesis utilizando el ácido L-glutámico.

Tema: Materiales Poliméricos para Aplicaciones Avanzadas

Palabras claves: Polipirrol, ácido L-glutámico, L-serina

MPAA-30



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Preparación y caracterización de mezclas de polipropileno y quitosano obtenidas por extrusión

Fernando Javier Carrasco Guigón¹, Dora Evelia Rodríguez Félix², Pedro Jesús Herrera Franco³

Universidad de Sonora México,³ Centro de Investigación Científica de Yucatán México

¹ dora@polimeros.uson.mx

RESUMEN

Hoy día el amplio uso que tienen los materiales poliméricos ha hecho de estos, uno de los materiales con mayor producción a nivel mundial. Una mayor producción de polímeros implica también un amplio desecho de polímeros, y como es bien conocido, la contaminación de nuestro ambiente por tiempo de degradación.

Con este trabajo se propone la preparación de mezclas de uno de los materiales de mayor uso y producción entre los polímeros sintéticos: el polipropileno; con un biopolímero de gran abundancia en la naturaleza como es el quitosano. Se evaluó el efecto compatibilizante del polipropileno-graft-anhídrido maleico (PP-g-AM) en las mezclas preparadas, para lo cual se prepararon mezclas con y sin PP-g-AM. Las mezclas se desarrollaron mediante el uso de un equipo de moldeo por extrusión donde se variaron las cantidades de los componentes de las mezclas, con la finalidad de estudiar el efecto de la composición de las mezclas sobre las propiedades.

La finalidad de esta parte del proyecto es el desarrollo de materiales compuestos, evaluando y comparando sus propiedades con los polímeros individuales para determinar la factibilidad del uso en aplicaciones actuales de polímeros sintéticos; se evaluó el efecto del compatibilizante (PP-g-AM) sobre las propiedades de las películas obtenidas variando la proporción de PP-g-AM (1%, 2.5%, 5% y 10%); se evaluó el efecto de la variación en la proporción PP/Quitosano sobre las propiedades de las películas. Se caracterizaron las películas obtenidas por las técnicas de IR, SEM y resistencia a la tensión.

Tema: Materiales Poliméricos para Aplicaciones Avanzadas

Palabras claves: Polipropileno, quitosano, extrusión

MPAA-31



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Síntesis y caracterización de nanopartículas híbridas de sílica y polimetacrilato de metilo (PMMA) mediante polimerización en emulsión y su utilización en materiales compuestos dentales

Santiago Duarte-Aranda¹, Gonzalo Canché-Escamilla¹, Manuel Toledano²

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., ²Facultad de Odontología, Universidad de Granada, Campus Universitario de Cartuja.

gcanche@cicy.mx

RESUMEN

Se evaluó el uso de nanopartículas híbridas de sílica/PMMA, obtenidas mediante polimerización en emulsión, en la preparación de materiales compuestos dentales. Se observó una menor aglomeración de las partículas híbridas con respecto a las partículas de sílica. En los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) de las partículas híbridas se observó la aparición de un pico intenso a 1730 cm⁻¹ que corresponde al grupo carbonilo (C=O) del éster. La estabilidad térmica de las partículas híbridas disminuye al aumentar la cantidad de PMMA y la cantidad de masa residual a 700 °C corresponde a la cantidad de sílica en la partícula híbrida. Los materiales compuestos dentales se obtuvieron mediante la dispersión de las nanopartículas (sílica o híbridas) en una resina polimérica [40 bisglicidil dimetacrilato (BGMA)/60 Trietilenglicol dimetacrilato (TEGDMA)], las pastas se colocaron en un molde para obtener probetas para las pruebas mecánicas y se fotopolimerizaron usando una lámpara de luz ultravioleta. En la obtención de los materiales compuestos con las partículas híbridas, la coraza de PMMA se hincha con la resina y después de la fotopolimerización se obtiene una matriz formada por una red semi-interpenetrada (semi-IPN), cuyo módulo depende de la cantidad de PMMA en la matriz. Para materiales compuestos, con contenidos similares de carga inorgánica, los materiales con partícula híbridas con una relación sílica/PMMA 78/22 presentaron módulos más altos que aquellos en los que se utilizó sílica como carga, mientras que se obtuvieron valores de módulo mas bajos al incrementar el contenido de PMMA en la matriz.

Tema: Materiales poliméricos para aplicaciones avanzadas

Palabras claves: Sílica, Polimetil metacrilato, Polimerización en emulsión.

MPAA-59



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Modificación superficial de membranas de poliamida aromática por medio de polímeros sintetizados por plasma.

Diana Rodríguez¹, Miguelina Vasquez-Ortega², Rebeca Sosa-Fonseca³, Juan Morales Corona⁴, Roberto Olayo⁵

¹universidad Autonoma Metropolitana, ²cinvestav-Ipn, ³universidad Autonoma Metropolitana,
⁴universidad Autonoma Metropolitana, ⁵universidad Autonoma Metropolitana
jmor@xanum.uam.mx

RESUMEN

Una de las aplicaciones de los polímeros semiconductores como la polianilina, polipirrol, politiofeno y polifurano es en membranas de separación de gases. Estos polímeros se han sintetizado por métodos químicos, electroquímicos y por medio de la técnica de polimerización por plasma. En este trabajo se presenta la síntesis por plasma de película delgadas de polianilina, polipirrol, politiofeno y polifurano sobre membranas de poliamida. Los polímeros se sintetizaron a una potencia de 30W con un tiempo de síntesis de 15 minutos, una presión de 1.2×10^{-1} Torr y una RF de 13.56MHz, se utilizó un reactor tubular de vidrio con un mecanismo de acoplamiento resistivo. Las membranas recubiertas se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo en modo ATR, FTIR-ATR, ángulo de contacto y microscopía SEM.

Tema: Materiales poliméricos para aplicaciones avanzadas

Palabras claves: poliamida, membranas, polimerización por plasma

MPAA-60



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Auto ensamblaje de copolímeros anfifílicos en bloque por spin coat. Determinación de las condiciones óptimas

Ricardo Becerra Torres, Verónica Corral Flores, Darío Bueno Boques, Jose Roman Torres Lubian, Carlos

*Alberto Gallardo Vega, Enrique Diaz Barriga Castro

CIQA, México.

*richi1208@hotmail.com

RESUMEN:

Se demuestra un método para la obtención del auto-ensamblaje de copolímeros anfifílicos en bloque en película delgada. Poli(estireno)-b-Poli(metil metacrilato) (PS-b-PMMA) y Poli(estireno)-b-Poli(4 vinil Piridina) (PS-b-P4VP) en solución con THF o Tolueno son utilizados para formar películas delgadas por la técnica Spin Coat, estas fueron soportadas en sustratos de silicio con una modificación superficial previa. Las películas delgadas fueron llevadas bajo técnicas que involucran el uso de métodos térmicos para alinear los copolímeros en presencia de solventes apropiados.

El espesor de la película fue ajustado por los resultados de perfilometría, así como la humectación del sustrato por ángulo de contacto. El auto-ensamblaje de los copolímeros fue analizado por AFM, SEM y SAXS. Se encontraron las condiciones óptimas para promover el auto-ensamblaje, tales como el solvente en el ambiente y la temperatura de orientación. Los resultados muestran un orden estructural a largo alcance atribuido por el auto-ensamblaje, en un tiempo relativamente corto a comparación de otras técnicas.

Tema: Materiales poliméricos para aplicaciones avanzadas

Palabras clave: copolímeros anfifílicos, autoensamblaje.

MPAA-75



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Evaluación de materiales compuestos de poli(acrilonitrilo-co-butadieno) con polipirrol para su aplicación como sensores de esfuerzos

José Carmelo Encinas Encinas*, Jesús Alberto Huitrón Gamboa

Universidad de Sonora, México

carmelo@polimeros.uson.mx*

RESUMEN:

Los materiales compuestos de polímeros conductores son una clase bien conocida de materiales inteligentes que están siendo estudiados para sensores. La dispersión del relleno dentro del sustrato forma una red de percolación adecuada para detección eléctrica. Los sensores de esfuerzos basados en polímeros tienen varias ventajas sobre los sensores basados en metales, incluyendo baja densidad, flexibilidad mecánica y estabilidad química y ambiental. Los métodos de preparación usados tienen una gran influencia en las propiedades eléctricas y mecánicas del material compuesto. Para este trabajo se preparó un material compuesto de hule poli(acrilonitrilo-co-butadieno) (NBR) y polipirrol por medio de polimerización in situ de pirrol absorbido en una película de NBR. Para lograr una adecuada difusión del pirrol dentro del elastómero se utilizaron solventes orgánicos para disolver el monómero y agente oxidante. Los materiales resultantes se caracterizaron por microscopía, resistencia eléctrica superficial y propiedades mecánicas con el objetivo de usarlo como un sensor de esfuerzos. Se midió el cambio de resistencia eléctrica simultáneo con un cambio de esfuerzo de tensión, utilizando un multímetro digital con electrodos conectados a las mordazas de una máquina universal de pruebas mecánicas y se estudió la influencia de los ciclos de tensión en la piezoresistividad de los materiales compuestos. Los resultados muestran que la repetibilidad de la piezoresistividad mejora al aumentar el número de ciclos de tensión.

Tema: Materiales poliméricos para aplicaciones avanzadas

Palabras clave: sensor, conductor eléctrico, piezoresistivo

MPAA-82



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Polimerización de estireno en una emulsión Pickering

¹Yessica Acosta Viveros, ²Enrique Caldera Cruz, ³Gabriela Montserrat Pineda Romero, ¹*Benoît Fouconnier, ³Angélica Román Guerrero, ⁴Francisco López Serrano

¹Facultad de Ciencias Químicas Coatzacoalcos, Universidad Veracruzana, ²Departamentos de Química e Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, ³Departamento de Biotecnología, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, ⁴Departamentos de Química e Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México

*benoit.fouconnier@gmail.com

RESUMEN:

En 1903, S. U. Pickering describió el fenómeno en el que las emulsiones podían ser estabilizadas por partículas sólidas que se absorbían en la interfase. Una de las principales aplicaciones de estas emulsiones es su utilización como andamios para la producción de micro-cápsulas. Nuestro grupo está interesado en su utilización para la impresión de moléculas modelo para su posterior utilización en la remoción de compuestos orgánicos en aguas contaminadas. Como un primer paso en el entendimiento de estos sistemas y la forma en que polimerizan, se prepararon emulsiones conteniendo estireno en la fase dispersa a concentraciones del 10 y 15 % (p/p). La fase continua de las emulsiones consistió en una solución acuosa de nanopartículas de sílice (SiO₂) y pequeñas cantidades de bromuro de cetilmetilamonio (CTAB) y NaCl para mejorar la estabilidad. Las emulsiones fueron homogenizadas a alto corte. Se utilizó persulfato de amonio como iniciador y la reacción se realizó a 55°C. La caracterización de las emulsiones frescas (antes de la polimerización) fue realizada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopía óptica y reología. La cinética de polimerización fue determinada mediante gravimetría y el tamaño de las partículas de poliestireno fue determinado por microscopía electrónica de barrido (SEM), logrando tamaños promedio de 300 nm. Se alcanzaron conversiones de 98%, la viscosidad de las emulsiones aumentó drásticamente durante la polimerización debido a la probable formación de redes en 3D de los agregados de CTAB-SiO₂ con las moléculas del poliestireno.

Tema: Materiales poliméricos para aplicaciones avanzadas

Palabras claves: Poliestireno, Emulsión de Pickering, CTAB, Sílice

MPAA-94



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Caracterización fisicoquímica de hidroxiapatita silanizada para su uso en la preparación de cementos óseos

O. Cisneros-Pineda, W. Herrera-Kao, Y. Veranes-Pantoja, J.V. Cauich-Rodríguez, J.M. Cervantes-Uc

Centro de Investigación Científica de Yucatán México

manceruc@cicy.mx

RESUMEN

En este trabajo se silanizó hidroxiapatita (HA) con el 3-trimetoxisililpropil metacrilato (\square -MPS) utilizando dos sistemas de disolventes: acetona-agua y metanol-agua y diferentes porcentajes de silano (1, 2 y 3%), con respecto a la HA. Los resultados de difracción de rayos X mostraron los picos característicos de la fase cristalina de la HA y una cristalinidad de ésta del 90%. Así mismo, se observó que la cristalinidad de la HA disminuyó conforme se incrementó el porcentaje de silano, para ambos sistemas (hasta 45% para agua-acetona y 60% para metanol-agua) debido probablemente a la obtención de HA dopada con silicio. Pruebas de FTIR mostraron la presencia una banda a 1718 cm^{-1} característica de la estructura del silano empleado. La presencia del silano en la superficie de la HA también fue confirmada por la presencia de silicio en las pruebas de EDX. Los cementos óseos preparados con HA silanizada mostraron un incremento en la resistencia a compresión de 100 a 110 MPa con respecto a las formulaciones que contenían HA sin tratamiento.

Tema: Materiales Poliméricos para Aplicaciones Avanzadas

Palabras clave: Hidroxiapatita; \square -MPS

MPAA-97



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Preparación de un sustituto de piel sintético

Juan Antonio Juárez-Moreno, Juan Valerio Cauich-Rodríguez

Centro de Investigación Científica de Yucatán

jvcr@cicy.mx

RESUMEN

La piel es el órgano que protege el cuerpo de enfermedades, daños físicos, y ayuda a regular la temperatura corporal. Dos de las razones más comunes para la pérdida de la piel son el trauma térmico y las úlceras diabéticas.

La evolución de los tratamientos de heridas y úlceras, ha provocado la aparición de un gran número de apósitos adaptados a los conocimientos actuales cada vez más extensos. La finalidad de estos nuevos productos no es sólo la absorción y cobertura de una herida o úlcera, sino que además se emplean como recurso interactivo, capaz de proporcionar condiciones favorables en el microentorno de la herida favoreciendo así el mecanismo fisiológico de la cicatrización.

El objetivo de este trabajo es preparar un sustituto dérmico del tipo bicapa (colágeno – PDMS), a través de la unión química y/o física entre el polímero natural y sintético. El colágeno es obtenido del tendón de cola de rata, y extraído en un medio ácido. El PDMS utilizado es un silicón del tipo vinil terminado, entrecruzado con un catalizador de platino, (SYLGARD® 184 Dow Corning), el cual es tratado superficialmente con un plasma de oxígeno puro, el cual promueve la formación de grupos moleculares químicamente funcionales que mejoran la adhesión interfacial y, así, la superficie tratada será receptiva a un posterior tratamiento para la unión del colágeno. El PDMS fue tratado a tres niveles de potencia 90, 110 y 130 W por 20 min de exposición en un reactor tubular de vidrio acoplado a un par de electrodos capacitivos internos conectados a un acoplador de impedancias y a un generador de radiofrecuencias (13.56MHz). Finalizado el tratamiento, se retiran las películas de reactor e inmediatamente se llevan a un post-tratamiento que consiste en sumergir la película en la solución ácida de colágeno.

Los resultados preliminares muestran la obtención de colágeno tipo I mediante FTIR, y que es posible obtener películas del mismo usando el disolvente apropiado. Mediante FTIR, ángulo de contacto y SEM se observaron cambios en la superficie del PDMS después del tratamiento con plasma de oxígeno.

Tema: materiales poliméricos para aplicaciones avanzadas

Palabras claves: piel, sustituto sintético, microentorno

MPAA-107



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Preparación y caracterización de compositos de tps/ fibra de agave

Francisco José Aranda García, Carlos Federico Jasso Gastinel, Daniel Edén Ramírez Arreola,
Eduardo Mendizabal Mijares, Rubén González Núñez

Universidad de Guadalajara

ruben.gonzalez@red.cucei.udg.mx

RESUMEN

En este trabajo se estudian compositos biodegradables de almidón termoplástico/fibra de agave (Tequilana Weber var. Azul), los cuales fueron procesados mediante extrusión seguido de moldeo por inyección. El almidón termoplástico (TPS) utilizado contiene 30% de glicerol en peso, mientras que el composito contiene el 15% de fibra en global. Debido a que en la literatura se reportan diversas condiciones de secado de los materiales, se escogió hacer una curva de secado tanto para la fibra como para el almidón y el TPS a 60°C previo a su procesamiento. Para el proceso de extrusión se utilizó una máquina Leistritz Micro 26GL/GG 32D con husillos de 27 mm de diámetro en modo corrotativo y un cabezal de 3 hilos con nueve zonas de calentamiento independiente, mientras que para el moldeo por inyección se utilizó un equipo NISSEI de ES1000 de 80 Toneladas de presión de cierre.

Las caracterizaciones que se llevaron a cabo fueron: cinética de absorción de humedad, determinación del glicerol perdido en el proceso de extrusión, microscopía óptica digital, densidad del composito y propiedades mecánicas de tracción y flexión. Los resultados muestran que aún con poca cantidad de fibra, se alcanza un aumento en el esfuerzo máximo y el módulo de Young, mientras que la elongación a la rotura y la absorción de la humedad disminuyen. Ello fue más notorio a medida que aumenta el tiempo de post-procesado al medio ambiente. Ello muestra que la fibra de agave contribuye además a estabilizar las propiedades mecánicas del composito

Tema: Materiales polimericos para aplicaciones avanzadas

Palabras claves: biopolímeros, fibra de agave, almidón termoplástico

MPAA-108



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Nanocompuestos base poliestireno de alto impacto (HIPS)/MWCNT: efecto de la microestructura de la fase dispersa en el HIPS sobre la concentración crítica de percolación

Florentino Soriano Corral*, Adali Castañeda-Facio, Sergio Alfredo Zertuche-Martínez, Ramón Enrique Díaz de León-Gómez, Sergio Zertuche-Rodríguez

Centro de Investigación en Química Aplicada, Coahuila, México

*florentino.soriano@ciqa.edu.mx

RESUMEN

Se sintetizó y caracterizó poliestireno de alto impacto (HIPS), mediante polimerización radicalica en masa y masa-suspensión, se utilizó polibutadieno como hule precursor, estireno monómero y poliestireno con dos diferentes pesos moleculares (66 y 103 kg/mol). Los HIPS sintetizados se mezclaron en fundido con nanotubos de carbono de pared múltiple, previamente, modificados por plasma (MWCNT-MP). Se utilizaron 0.4, 0.6, 0.8, 1, 3, 4 % en peso de MWCNT-MP. Mediante el análisis termogravimétrico (TGA) y el uso del microscopio electrónico de transmisión (TEM), se comprobó que los MWCNT fueron modificados superficialmente, así, la cantidad de poliestireno adherido fue de 5.12 % en peso correspondiente a una capa superficial de 3-6 nm. Los nano-compuestos obtenidos se evaluaron en cuanto a: resistencia a la tensión, resistencia al impacto, porcentaje de elongación, donde no se observan cambios significativos debido a la baja concentración de MWCNT utilizada, conservándose los valores intrínsecos de los HIPS utilizados. Se determinaron parámetros reológicos, a fin de establecer la concentración crítica de percolación reológica, encontrándose en un intervalo de 1-2 % en peso de MWCNT-MP, para corroborar este comportamiento se evaluó la resistividad eléctrica. Por otro lado, y para establecer el grado de dispersión de los MWCNT-MP en el HIPS, se realizó un estudio por microscopía electrónica de barrido, observándose una distribución de MWCNT-MP homogénea.

Tema: nanocompuestos y materiales nanoestructurados

Palabras claves: Poliestireno de alto impacto, nanotubos de carbono, heterofase

NMN -12



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Obtención y caracterización de materiales compuestos de nanotubos de carbono (NTC) y polimetacrilato de metilo (PMMA)

Otilio Zetina Hernández, Gonzalo Canché Escamilla, Santiago Duarte-Aranda *

Centro de Investigación Científica de Yucatán, México

* sanduart@cicy.mx

RESUMEN

En este trabajo, se obtuvieron materiales compuestos de nanotubos de carbono (NTC) y una matriz de polimetacrilato de metilo (PMMA) mediante mezclado en fundido en una cámara de mezclado a 190 °C. Se estudió el efecto de la velocidad de mezclado (60 y 80 rpm) y del contenido de NTC (4, 6 y 8%) sobre las propiedades mecánicas y eléctricas de los materiales compuestos. La distribución de los NTC en el material compuesto se obtuvo mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) de la superficie de fractura. Se observó que el incremento en el contenido de NTC en los materiales compuestos resultó en una disminución gradual en la resistencia a la tensión debida a la pobre interacción interfacial entre los NTC y la matriz de PMMA, pero a un incremento de la rigidez del material. La conductividad eléctrica de los materiales compuestos se incrementó en más de 14 órdenes de magnitud con respecto a la conductividad del PMMA, aún para el menor contenido de NTC indicando que se estaba arriba del nivel de percolación. No se observó un efecto notable de la velocidad de mezclado sobre las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, aunque la conductividad fue más alta para los materiales obtenidos con la mayor velocidad de mezclado. Este comportamiento se puede atribuir a una mejor distribución de los NTC en la matriz, como se apreció en las microfotografías de MEB, cuando se utilizó una mayor velocidad de mezclado.

Tema: Nanocompuestos y Materiales Nanoestructurados,

Palabras claves: Poliestireno de alto impacto, nanotubos de carbono, heterofase

NMN-13



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



Influencia del tamaño de las nano-partículas de poli(láctido-co-glicólido) sobre la estabilidad coloidal de los látices durante almacenamiento

Jorge Carlos Ramírez Contreras¹, Perla Janetth Hernández Belmares², Edna Lucia Vargas Reyes¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada¹, ²Facultad de Ciencias químicas,
Universidad Autónoma de Coahuila
jorge.ramirez@ciqa.edu.mx

RESUMEN

En esta investigación se muestra lo importante que puede llegar a ser el tamaño de partícula en los látices de poli(láctido-co-glicólido) (PLGA) para permanecer coloidalmente estables durante almacenamiento. Esto se logró observar al dar seguimiento al diámetro de partícula (D_p) y contenido de polímero disperso en los látices de PLGA al 5, 3 o 1% p/p al utilizar como estabilizador el poli(alcohol vínilico) (PVA) de diferente peso molecular ($M_w = 13-23, 31-50$ o $85-124$ KDa) variando su concentración (3, 9 y 15 g/L). El PLGA fue elaborado mediante polimerización en masa a 130°C utilizando los dímeros cíclicos láctido y glicólido. Los látices de PLGA fueron elaborados via emulsión-evaporación a 25°C y posteriormente, almacenados a temperatura ambiente durante 28 días para su estudio. Si bien, la estabilidad coloidal mejoró al incrementar la concentración de PVA para un peso molecular dado ($M_w = 13-23$ KDa), poco efecto se observó al variar el peso molecular del PVA a una concentración dada (15g/L). En ambos casos, fue imposible evitar la sedimentación parcial de las nanopartículas de PLGA, inestabilidad que fue corroborada experimentalmente al realizar la determinación del contenido de PLGA disperso. Finalmente, fue posible obtener un látex coloidalmente estable al tener un contenido de PLGA disperso del 1% p/p y un D_p de ≈ 245 nm, por lo que se concluye que la velocidad de sedimentación no solamente dependió de la concentración y peso molecular del PVA utilizado, sino que también de los valores de D_p para cada contenido de PLGA disperso evaluado.

Tema: Nanocompuestos y materiales nanoestructurados

Palabras claves: Nano-partículas de PLGA, estabilidad coloidal

NMN-35





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Síntesis y caracterización térmica/morfológico del copolímero ácido (L-láctico/glicólico) híbrido con silica mesoporosa

Mariana Gutiérrez Sánchez*, Francisco Javier Medellín Rodríguez

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, UASLP

*iqmarianagtz@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se sintetizó silica mesoporosa, de la familia MCM, utilizando el método sol-gel. La síntesis fue seguida de un post-tratamiento hidrotérmico a la temperatura de síntesis. La silica mesoporosa fue utilizada para hibridar copolímeros de ácido L-láctico (L-AL) y ácido glicólico (AG) en diferentes relaciones molares. El propósito fue obtener un producto nanoestructurado pero biodegradable, por lo que se procedió a estudiar sus propiedades morfológicas y térmicas. Esto, en función de la concentración del material mesoporoso y la composición del copolímero. La hibridación de los materiales poliméricos se realizó durante la deshidratación azeotrópica de los monómeros de ácido L-láctico y ácido glicólico, utilizando catalizadores.

La caracterización molecular de los copolímeros e híbridos se realizó mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) con reflectancia total atenuada (ATR). Por otro lado, análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) mostró el comportamiento térmico de los materiales. Respecto de la silica mesoporosa se observa que un post-tratamiento es apropiado, ya que se mejoró la estabilidad del material y en especial la estabilidad hidrotérmica.

Tema: Nanocompuestos y materiales nanoestructurados

Palabras clave: Copolímero ácido L-Láctico-Glicólico, híbrido, silica mesoporosa, síntesis

NMN-44



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Nanocompuestos de poliolefinas/nanopartículas metálicas, caracterización de liberación de plata y propiedades antibacterial

Dra. Anayansi Estrada Monje, David Alfonso Camarena Pozos, Eduardo Reyes Aguilar

CIATEC S.A

aestrada@ciatec.mx

RESUMEN

Un nanocompuesto es una mezcla de dos o más componentes en donde al menos una de ellos se encuentra en escala nanométrica en alguna de sus tres dimensiones. En el presente estudio se utilizó un copolímero acetato de vinilo-etileno (EVA) reforzados con nanopartículas de plata esféricas con un tamaño promedio de partícula de 25 nm para obtener un material polimérico compuesto. Se realizó un estudio sistemático del efecto de la concentración de las nanopartículas de plata, sobre la inhibición del crecimiento de la bacteria *Escherichia Coli* (*E. Coli*) y del hongo *Trichophyton mentagrophytes* (*T. mentagrophytes*), las pruebas de inhibición se realizaron tanto en medio sólido como en medio líquido.

Se evaluaron propiedades fisicomecánicas y térmicas y se llevó a cabo un estudio sobre la liberación de iones plata en los materiales compuestos.

Se encontró que las nanopartículas de plata, presentes en ciertas concentraciones en el material compuesto, inhiben el crecimiento de los microorganismos estudiados.

Tema: Nanocompuestos y materiales nanoestructurados

Palabras clave: nanopartículas de plata, inhibición bacteriana, nanocompuesto

NMN-48



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Nanocompuestos eva/almidón: preparación y caracterización estructural

¹Miguel Ángel García Muñoz, ¹Mario Valera Zaragoza*, ²Alejandro Aparicio Saguilán, ¹Erick Juárez Arellano, ³Julián Hernández-Torres

¹Instituto de Química Aplicada, Universidad del Papaloapan, ²Instituto de Biotecnología, Universidad del Papaloapan, ³Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología, Universidad Veracruzana, México.

*mvalera@unpa.edu.mx

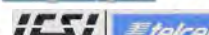
RESUMEN:

Uno de los retos tecnológicos que ha prevalecido desde hace varios años es la obtención de materiales biodegradables que puedan sustituir a algunos termoplásticos sintéticos, preferentemente en la industria de los empaques. Dentro de la búsqueda de soluciones para este reto se ha experimentado con polímeros naturales como la celulosa o el almidón y con la combinación de polímeros sintéticos con biopolímeros. En este último caso, el primer polímero puede otorgar las propiedades mecánicas requeridas y el segundo, el carácter biodegradable. Debido a las características propias de cada polímero, la compatibilidad juega un papel muy importante. En este trabajo, se muestran algunos resultados de la preparación de películas compatibilizadas poli(etileno-acetato de vinilo)-almidón. El uso de la arcilla organomodificada cloisite 30B permitió la obtención de películas nanoestructuradas homogéneas con propiedades mecánicas incrementadas. Cambios en la distancia interplaca mostrados en patrones de difracción por XRD y en análisis termogravimétrico, así como una morfología de placas nanométricas obtenida por SEM confirmaron la nanoestructuración del sistema.

Tema: Nanocompuestos y materiales nanoestructurados

Palabras clave: poli(etileno-acetato de vinilo), almidón, nanocompuestos, mezclas, morfología

NMN-76



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

An approach to decouple differential equations: Modeling the semicontinuous heterophase polymerization of poly(n-butyl methacrylate) as a case example

María Guadalupe Pérez-García, Lourdes Adriana Pérez-Carrillo, Eduardo Mendizábal, Francisco López-Serrano ², Jorge E. Puig

U de Guadalajara, México ² UNAM

lopezserrano@unam.mx

RESUMEN

Compared with the standard regression method alone, the proposed approach incorporates additional information contained in the derivative of the smoothed conversion measurement that does not require measuring the average number of radicals per particle. Moreover, an uncoupling technique is applied to facilitate parameter estimation. On the basis of a hybrid methodology, a simple four-state model (conversion, total particle number, average number of radicals per particle and reactor volume) containing five-parameters (entrance rates of radicals to micelles and to particles, exit rate of radicals from particles, homogeneous nucleation and rate of coagulation) was tested, corroborating that the polymerization corresponds to 0-1 type and describes adequately the experimental evolutions of conversion, particle size, average number of particles, average number of radicals per particle and molar mass.

Tema: nanocompuestos y materiales nanoestructurados

Palabras claves:

NMN-109



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Estudio de la influencia de las variables de proceso en el pretratamiento organosolv del bagazo de la caña de azúcar para la obtención de etanol

María Magdalena Domínguez Domínguez, Alberto Álvarez Castillo, Francisco Javier Hernández Campos, Manuel Granados Baeza
Instituto Tecnológico de Zacatepec
mmagdalenadd@gmail.com

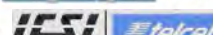
RESUMEN

Entre las tecnologías actuales de pretratamiento, está siendo evaluado el proceso Organosolv con etanol. El proceso organosolv utiliza un solvente orgánico o una mezcla acuosa de los mismos para eliminar o descomponer la red de la lignina. La lignocelulosa es mezclada con el líquido orgánico y agua y después se calienta, disolviendo la lignina y parte de la hemicelulosa, dejando a la celulosa en la pulpa. En este trabajo se analizó la influencia de las variables de proceso para el pretratamiento del bagazo de caña de azúcar con etanol, con una relación sólido/líquido de 1/5, con ácido sulfúrico (1.25 % en base a fibra seca) como catalizador, bajo las siguientes condiciones: tiempo de reacción (1, 1.5 y 2 h), temperatura (50, 70 °C y ebullición) y relación de soluciones EtOH/H₂O (25/75, 50/50 y 75/25), sobre las variables dependientes, contenido de celulosa y lignina. La determinación porcentual de lignina, así como de celulosa en el bagazo natural y pretratado se llevó a cabo por métodos gravimétricos, para cada uno de los puntos experimentales. Se estudió y analizó el pretratamiento para obtener las mejores condiciones del proceso. El estudio permite describir el proceso de eliminación de lignina del bagazo de caña para hacer la celulosa más accesible para su conversión a azúcares fermentables, y su posterior transformación a bioetanol.

Tema: Ecopolímeros (polímeros para aplicaciones ecológicas)

Palabras claves: Bagazo de caña, pretratamiento, organosolv, lignina, bioetanol

PAE-20



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Formulación y estudio de mezclas cementantes adicionando polietilentereftalato reciclado para la elaboración de materiales para la industria de la construcción

Jomaelah Morales Rayo, Alberto Álvarez Castillo, Osvaldo De la Paz Soto Talavera, Ricardo Bonifacio Cervantes Quintana, Raúl Emilio Estudillo Herrera

Instituto Tecnológico de Zacatepec, México

jomaelahmr@gmail.com

RESUMEN

En los últimos años se ha dado un creciente interés en los materiales plásticos en la industria de la construcción, ya que los productos elaborados con estos materiales proveen una amplia gama de aplicaciones que combinan durabilidad, relación costo-beneficio, fuerza, resistencia a la corrosión, entre otras, que hacen de ellos la mejor opción para ser utilizados por los constructores. Así mismo existe una variante de estos materiales, los llamados “materiales compuestos” que es una combinación de materiales que buscan mejorar propiedades que los materiales originales no tienen. En este trabajo se desarrolló un material compuesto cementante que consiste en la inclusión de polietilentereftalato (PET), reciclado y en forma de pellet, en una matriz de cemento. Debido a la baja compatibilidad entre el cemento y el PET se utilizó un agente acoplante físico para mejorar la interfase mortero-plástico. Se analizó la influencia que presentan las diferentes condiciones de desarrollo del material, como es, proporción del agente acoplante y porcentaje de PET reciclado en la mezcla cementante sobre en las propiedades mecánicas de compresión del nuevo material desarrollado. Las condiciones estudiadas fueron, porcentaje de agente acoplante (1.5 y 3 %) y porcentaje de PET en la mezcla cementante (15, 20, 35, 30 y 40 %). Se encontró que, para todos los casos de adición del agente acoplante, se mejora sustancialmente la resistencia a la compresión del material compuesto cementante.

Tema: Ecolímeros (polímeros para aplicaciones ecológicas)

Palabras claves: Polietilentereftalato, mortero, agente acoplante, resistencia, compatibilidad

PAE-21



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Estudio de la degradación de Poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) por análisis térmico, bacteriológico y oxo-biodegradación

Juliana del Carmen Pachuca Salinas, Francisco Javier Medellín Rodríguez

Facultad de Ciencias Químicas, UASLP México

iq.julianaps03@gmail.com

RESUMEN

Tomando en cuenta la necesidad actual de utilizar polímeros biodegradables, por el constante incremento en los desechos de los materiales plásticos, en este trabajo se estudió al copolímero poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV), que posee la capacidad de degradarse en el medio ambiente. El objetivo principal fue estudiar la degradación del PHBV solo y con un aditivo pro-oxidante comercial, utilizando tres rutas de degradación, térmica, con aditivos y bacteriana.

La caracterización molecular del aditivo y películas de PHBV se realizó mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) con reflectancia total atenuada (ATR). Por otro lado, análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) permitieron conocer las propiedades térmicas, encontrándose variación en la estabilidad en estas propiedades tras ciclos de calentamiento y enfriamiento. Estudios de análisis termogravimétrico (TGA) bajo atmósfera de nitrógeno, determinaron que el PHBV puro presenta una etapa de degradación y que la temperatura de destrucción térmica es suficientemente alta para su procesamiento; mientras que bajo una atmósfera de oxígeno y en presencia del aditivo se determinó un efecto de degradación. Para la degradación bacteriana se aisló una cepa de la especie *Pseudomonas aeruginosa*, la cual fue capaz de degradar al PHBV a la temperatura ambiente.

Tema: Ecopolímeros (Polímeros para Aplicaciones Ecológicas)

Palabras claves: oxo-biodegradación, poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato), *Pseudomonas aeruginosa*, biodegradable

PAE-23



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"





Aprovechamiento Integral de Residuos Agroindustriales 1. Obtención de fibras insolubles a partir de biomasa residual generada de un proceso de extracción de jugo y concentrado de naranja (Citrus Sinesis)

Beatríz Eugenia Moreno Martínez¹, Ana Beatríz Morales Cepeda², José Luis Rivera Armenta³, Ernesto Francisco Rubio Cruz³, Cecilia Margarita Cepeda González¹, Génesis Adriana Morales Cerda¹

¹ Instituto Tecnológico de Nuevo León, ² Instituto Tecnológico de ciudad Madero, ³ Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología de la Universidad Veracruzana

beatrizeugenia_m_mtz@hotmail.com

RESUMEN:

Actualmente en Nuevo León existen 31,891 hectáreas de cítricos, correspondiendo el 82.7% a naranja, 11.6 a mandarina y 5.7% a toronja. En el ámbito nacional el estado de Nuevo León ocupa el segundo lugar en la producción de mandarina y cuarto en producción de naranja y toronja. La producción de naranja registró una producción de 326 mil ton del fruto y 486.4 millones de pesos, lo que represento el 15% del valor total de la producción. Así mismo se generan grandes cantidades de biomasa residual. La temperatura promedio del ambiente en el estado es alta, lo que conlleva la descomposición temprana de la materia orgánica. La presente investigación lleva por objetivo principal utilizar la biomasa residual y obtener de esta, fibras insolubles utilizando HCl e Hipoclorito de Sodio (solución reactiva) manejando tres variables de concentración para ambos agentes químicos, concentraciones alta, media y baja bajo condiciones controladas de temperatura. Los resultados obtenidos indican que la concentración que otorga mejores características a la fibra insoluble es la concentración media. La caracterización de la fibra obtenida se realizó mediante la técnica de FTIR. Los resultados obtenidos indican que el material puede compatibilizarse con polímeros tal como el polipropileno grado botella, los cuales se encuentran en grandes cantidades en el entorno, con la finalidad de generar bioplásticos o ecopolímeros cuyas características estarán en función de su grado de aplicación. Se manejan diferentes proporciones del plástico grado botella (PP) y de la fibra insoluble obtenida (FI), las relaciones utilizadas serán 50/50, 75/25 y 25/75.

Tema: Ecopolímeros (Polímeros para Aplicaciones Ecológicas)

Palabras clave: Estados químicos, polimerización por plasma

PAE-88





Adsorción de plomo a partir de compuestos espumados recubiertos con quitosana a base de polietileno de alta densidad reciclado y fibra de agave

Arlette Luis Torres, *Milton Vazquez Lepe, Jorge Robledo Ortiz, Rosa Jiménez Amezcua, Rubén González Núñez

Universidad de Guadalajara

*milton.vazquez@cucei.udg.mx

RESUMEN

Es necesario aplicar métodos y principios de ingeniería para resolver los problemas de contaminación por el uso de los termo-plásticos. Por otro lado existen efluentes acuíferos contaminados con metales pesados. En este trabajo se realizan materiales compuestos espumados a base de PEAD reciclado con fibras de agave, se incorpora quitosana sobre la superficie y se utilizan los gránulos como adsorbentes en soluciones de Pb(II). De esta manera se promueve el uso de materiales reciclados como una prioridad con la finalidad de disminuir las fuentes de contaminación. Esto representa una gran oportunidad en el área de polímeros compuestos para obtener materiales económicos como soporte y utilizar biopolímero quitosana con propiedades absorbentes de iones metálicos, además son preparados con fibras naturales, recicladas y de bajo costo. La capacidad de retención del adsorbente supera los 20 ppm de iones plomo en el lapso de 72 horas por cada gramo de composite.

Tema: Ecopolímeros (polímeros para aplicaciones ecológicas)

Palabras claves: Adsorción, Composites, Reciclado

PAE-104



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



Sulfato de quitosana utilizado como agente adsorbente del colorante azoico rojo 40

Ana M. Peña-Flores, Nely Ríos Donato, Alicia Blanco Aquino, Eduardo Mendizábal

Universidad de Guadalajara

lalomendizabal@hotmail.com

RESUMEN

Las industrias textil, alimentaria, farmacéutica, cosmética entre otras, descargan grandes cantidades de agua residuales que contienen colorantes de los cuales la mayoría son del tipo azoico cuya característica principal es el enlace $-N=N$ (azo). La concentración de colorantes en el agua residual de las empresas textiles puede variar de 100 a 500 mg/L. Los colorantes azoicos muy estables por lo que presentan gran persistencia en el ambiente y ocasiona graves repercusiones tanto ambientales como socio-económicas debido al deterioro de la vida acuática del ecosistema circundante. Diferentes alternativas de remoción de los colorantes se han propuesto como la electrocoagulación y la degradación fotoquímica, métodos que tienen como desventajas que son de elevado costo y pueden formar derivados tóxicos. La bioadsorción es una alternativa económica, efectiva y de fácil operación para la separación de los contaminantes adsorbidos.

En este trabajo se presenta la utilización del bioadsorbente sulfato de quitosana (SQ) en la adsorción del colorante azoico rojo 40. Se midió la capacidad de absorción del SQ sobre el colorante azoico rojo 40 y se determinó la cinética así como el ΔG , ΔH y ΔS del proceso de adsorción.

Tema: ECOPOLÍMEROS (POLÍMEROS PARA APLICACIONES ECOLÓGICAS)

Palabras claves: colorantes, adsorción, sulfato quitosana

PAE-105





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Linear oscillatory dynamics of flexoelectric membranes embedded in viscoelastic media with applications to outer hair cells

Milad Dakka, Edtson Emilio Herrera Valencia, Alejandro D Rey

McGill University, Canada

edson_ed@hotmail.com

RESUMEN

Flexoelectric actuation uses an imposed electric field to create membrane bending and is used by the outer hair cells (OHC) located in the inner ear. Motivated by the functioning of the OHC, in this paper we model the small amplitude oscillatory dynamics of a tethered circular membrane immersed in viscoelastic fluid media driven by a small amplitude harmonic electric field of arbitrary frequency. The model for membrane average curvature dynamics as a function of the electric field dynamics is second order in both inputs and outputs and maps into the classical mechanical Burgers solid model. The three dimensional material space that characterizes the inertia, viscosity, and elasticity of the viscoelastic fluid/flexoelectric membrane material system is defined and used to classify and characterize the frequency response of the electro-mechanical system. The frequency response is characteristic of a second order dynamical system with a second order input and can display a single resonant peak in the total power. The amplitude, frequency and width of the power peak, of relevance to the functioning of OHC is dependent on the inertia emerging from the contacting viscoelastic phases and the ratio between the membrane elasticity and the elasticity of contacting liquids. The integrated flexoelectric/viscoelastic model and the novel findings contribute to the ongoing quest for a fundamental understanding of the functioning of outer hair cells (OHC), especially on the role of membrane deformation in delivering mechanical power through electromotility and its frequency-dependent power conversion efficiency.

Tema: Reología de polímeros

Palabras claves: flexoelectric membrane actuation, electro-viscoelasticity, flexoelectric-driven viscoelastic capillary flow, biological outer hair cells

RP-08



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



Efecto de las condiciones de procesamiento sobre las propiedades reológicas en fundido de materiales compuestos termoplásticos reforzados con nanoarcilla.

¹G.A. Soberanis Monforte, ¹P.I. González-Chi, ²R. Benavides-Cantu, ²J. Rodríguez-Velázquez, ²J.F. Zendejo-Rodríguez

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, ²Centro de Investigación en Química Aplicada

genaro.soberanis@cicy.mx

RESUMEN

Los efectos causados por las condiciones de procesamiento en los materiales compuestos de matriz polimérica reforzada con arcilla de paligorskita pueden ser evaluadas utilizando pruebas reológicas en fundido, ya que el comportamiento viscoelástico de materiales compuestos polímero-nanoarcilla es sensible a las estructuras a nanoescala y mesoescala. La arcilla de paligorskita usada en el presente trabajo fue extraída de la región sureste del estado de Yucatán y sometida a un proceso de purificación, posteriormente la arcilla purificada fue superficialmente modificada con 3-aminopropiltrimetoxisilano. Tres tipos de arcilla (sin purificar, purificada y silanizada) fueron incorporados a una matriz de polipropileno/polipropileno maleado mediante mezclado en fundido por extrusión de doble husillo para generar materiales compuestos con diversos grados de dispersión e interacción interfacial.

Por medio de barridos de frecuencia se evaluó la interacción entre la matriz y su nanorefuerto. Las gráficas módulo de almacenamiento (G'), y viscosidad compleja (η^*) Vs Frecuencia angular (ωx) mostraron un cambio considerable en las propiedades reológicas de los materiales compuestos polipropileno/paligorskita, cuando las condiciones de procesamiento fueron cambiadas.

Finalmente, los resultados reológicos obtenidos de tres lotes de formulaciones extrudidas bajo diferentes condiciones mostraron una dependencia con respecto a la velocidad de extrusión, así como también a los esfuerzos de corte usados durante el procesamiento.

RP-117



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Calorimetría en línea vs. medición de flujo de etileno en la polimerización vía metalocenos

José Ramiro Infante Martínez, Enrique Saldívar Guerra, Odilia Pérez Camacho,

Maricela García Zamora, Víctor Comparán Padilla

Centro de Investigación en Química Aplicada, Coahuila, México

¹ ramiro.infante@ciqa.edu.mx

RESUMEN

Se comparan dos métodos para la determinación del comportamiento cinético y la actividad instantánea de catalizadores del tipo Ziegler-Natta en la polimerización del etileno en slurry. Se describen las bases de ambos métodos así como la instrumentación requerida para su implantación a nivel laboratorio. Se realizaron pruebas de polimerización con dos sistemas metalocénicos diferentes que muestran que tanto el método directo (medición de flujo de etileno) como el calorimétrico (basado en balances de energía) arrojan información de calidad equivalente. Se hace notar la mayor ventaja que tiene el método calorimétrico pues no requiere instrumentación de alta inversión, tan sólo el empleo de termopares convencionales.

Tema: Síntesis y Modificación de Polímeros, Tópicos Generales en Polímeros

Palabras claves: calorimetría, etileno, metalocenos, cinética

SMP-09



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coahuila de Zaragoza "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



Copolimerización de isopreno con monómeros vinílicos polares: Relaciones de reactividad

David Contreras López^{1*}, Enrique Saldívar Guerra¹, Gabriel Luna Bárcenas²

Centro de Investigación en Química Aplicada, Coahuila, México,² CINVESTAV, Querétaro, México

* davidcontlop@hotmail.com

RESUMEN

Se reportan las relaciones de reactividad para la copolímeros de isopreno (IP)-co-anhídrido maleico (MAH) e isopreno (IP)-co-metacrilato de glicidilo (GMA). Los copolímeros fueron preparados mediante la polimerización de radicales libres convencionales usando peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador a 70 °C. Estos copolímeros se caracterizaron por FTIR y 1H RMN. Las composiciones de los monómeros en el copolímero se determinaron mediante 1H RMN y las relaciones de reactividad (r_i) se calcularon aplicando varios métodos lineales derivados; tales como, Finemann-Ross (FR), Finemann-Ross invertido (IFR), Kelen-Tudos (KT), Kelen -Tudos Extendido (EKT) y el método no lineal de Tidwell-Mortimer (TM). Este último método arroja los valores para las relaciones de reactividad de 0.119 y 0.248 para el sistema IP(1) y GMA(2) respectivamente, mientras que para el sistema de IP(1) y MAH(2) son de 0.057 y 0.078 respectivamente.

Estos valores sugieren la formación de copolímeros cercanos a ser alternados en ambos sistemas. Los pesos moleculares se determinaron por cromatografía de permeación en gel (GPC). La temperatura de transición vítrea (T_g) de los copolímeros fueron obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y por análisis mecánico dinámico (DMA). Existe una buena aproximación entre los valores de T_g experimentales obtenidos y con el modelo de Couchman.

Tema: Síntesis y Modificación de Polímeros

Palabras claves: Isopreno, metacrilato de glicidilo, anhídrido maleico, relaciones de reactividad, copolímero

SMP-11



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Estudio del efecto de compuestos boranos de tipo iónico y no iónico en la polimerización de etileno empleando el sistema catalítico Cp_2ZrCl_2/MAO

Luis Alexandro Valencia López, Ramón Enrique Díaz de León, Florentino Soriano Corral, Francisco

Javier Enríquez Medrano

Centro de Investigación en Química Aplicada, Coahuila, México

ramon.diazdeleon@ciqa.edu.mx

RESUMEN

Se polimerizó etileno en presencia de dos diferentes boranos, uno de tipo iónico y uno no iónico. Estos compuestos fueron empleados como co-catalizadores en conjunto con el MAO para el sistema Cp_2ZrCl_2 . Se estudió el efecto de los boranos sobre la actividad catalítica del sistema y sobre las propiedades finales de los polietilenos obtenidos, donde los resultados fueron comparados con un experimento testigo realizado en presencia de únicamente MAO como co-catalizador. El empleo de los boranos disminuyó la actividad catalítica del sistema, no obstante modificó en gran medida algunas de las propiedades de los polietilenos obtenidos, por ejemplo, cuando se emplearon tanto el borano no iónico como el borano iónico se produjeron polietilenos con distribuciones de pesos moleculares multimodales y con valores superiores a 4 lo cual denota la existencia de más de un tipo de centro activo en el sistema. El grado de cristalinidad y la estabilidad térmica de estos polietilenos fueron superiores a aquel obtenido en el experimento testigo sin ningún borano. Mediante análisis de rayos X se estimaron los porcentajes de las fases monoclinica y ortorrómbica de la sección cristalina de los diversos polietilenos y se estimó la relación de estos porcentajes con su comportamiento térmico. Mediante análisis de RMN, SEM y DMA se estudiaron respectivamente las ramificaciones, morfologías y propiedades dinámico-mecánicas de los diversos materiales obtenidos.

Tema: Síntesis y modificación de polímeros

Palabras claves: Etileno, borano, zirconoceno, MAO

SMP-18



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"





**Polimerización de butadieno empleando un sistema catalítico binario basado en Neodimio:
estudio del efecto de las condiciones de activación y tipo de alquil-aluminio sobre la
actividad catalítica y propiedades finales**

Ramón Enrique Díaz de León Gómez¹, Francisco Javier Enríquez Medrano², Florentino Soriano Corral³, Ricardo Mendoza Carrizales⁴, María Leonor Méndez Hernández⁵
Centro de Investigación en Química Aplicada México,⁵ Dynasol Elastomeros México

¹ramon.diazdeleon@ciqa.edu.mx

RESUMEN

Se polimerizó butadieno empleando un sistema catalítico binario comprendido por el catalizador cloruro de neodimio tripentanolato [NdCl₃·3(1-pentanol)] activado por un co-catalizador (alquil aluminio). El catalizador se preparó con NdCl₃, isopropanol y 1-pentanol y fue caracterizado por análisis elemental. El sistema catalítico fue preparado con el catalizador y el co-catalizador en presencia de ciclohexano y fue activado bajo condiciones específicas de tiempo y temperatura. En la primera parte del trabajo se estudiaron los efectos de las condiciones de activación y temperatura de reacción sobre actividad catalítica y propiedades de los polibutadienos resultantes. Se estableció al triisobutil-aluminio (TIBA) como co-catalizador y se observó una clara dependencia de la conversión de monómero con respecto al tiempo de activación, así como una tendencia a disminuir el peso molecular (Mw) de los polímeros obtenidos a una mayor temperatura de reacción. Todos los polibutadienos presentaron un contenido de la estructura cis-1,4 mayor al 95.1% y este contenido presentó una tendencia a mayores valores cuando se trabajó a menores temperaturas de reacción. En la segunda parte del trabajo se estudió el efecto del tipo de co-catalizador sobre las mismas características evaluadas anteriormente. Se evaluaron: TIBA, hidruro de diisobutil-aluminio (DIBAH), trietil-aluminio (TEA) y metil-aluminoxano (MAO). Se encontró que TEA y TIBA confirieron una mayor actividad catalítica al sistema, mientras que TIBA y DIBAH dan polibutadienos con mayor contenido de cis-1,4 con 98.4 y 97.3 % respectivamente. El MAO no presentó buena actividad catalítica. Estos y otros resultados de caracterizaciones son discutidos en este trabajo.

Tema: Síntesis y modificación de polímeros

Palabras claves: butadieno, catalizador de neodimio, alquil-aluminio

SMP-19





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Degradación de Botellas de PET

Karina Espinoza García *, Aurelio Ramírez Hernández, Leticia Guadalupe Navarro Moreno,
Jorge Conde Acevedo
Universidad del Papaloapan, México
¹ chino_raha@hotmail.com

RESUMEN

Se llevó a cabo la reacción de PET / etilen carbonato/ KOH en una proporción 1/2/0.010, respectivamente, a una temperatura de 150 °C durante un intervalo de tiempo de 2 a 24 horas. Como producto de la reacción se obtuvo una sola fase, un líquido viscoso de color café oscuro parcialmente soluble en agua.

Tema: Síntesis y Modificación de Polímeros

Palabras claves: PET, degradación química, etilen carbonato, oligomeros de PET.

SMP-24



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Modificación de polisiloxanos con grupos polares

Genaro Angel López Valadez, Eulalia Ramírez Oliva, José Antonio Guerra Contreras. Fernando de Jesús Amézquita López, Jorge Armando Cervantes Jáuregui, José Antonio Villegas Gasca, Gabriel Herrera Pérez

Universidad de Guanajuato Dpto. de Química México
genaro.lopezv@gmail.com

RESUMEN

Las siliconas o polisiloxanos son una clase de sistemas macromoleculares que en comparación con los polímeros orgánicos se caracterizan por presentar alta resistencia a agentes químicos y biológicos y se trata así mismo de sustancias hidrófobas debido a su esqueleto de siloxano. La síntesis de polisiloxanos funcionalizados es llevada a cabo exitosamente mediante la reacción de hidrosililación catalítica produciendo una gran variedad de productos con propiedades características y con un gran potencial de aplicación en la industria como acabados, sellantes, recubrimientos, etc. En este trabajo se logró la modificación poli(metilhidro) siloxanos mediante la reacción de hidrosililación con grupos funcionales alilos como el alil metil éter, alil etil éter, N,N-dimetilalilamina y el ácido estiren sulfónico los cuales son capaces de imprimir polaridad a la red de polisiloxano utilizando el catalizador de Karstedt (Pt(0)) y caracterizándose por FT-IR, RMN ¹H, ¹³C, y ²⁹Si y determinando sus pesos moleculares por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) esto a fin de producir materiales con potencial de depósito como recubrimientos vía disolventes polares aunado a evitar la emisión a la atmósfera de componentes orgánicos volátiles (VOC).

Tema: Síntesis y Modificación de Polímeros

Palabras claves: Hidrosililación, catálisis, alilderivados, polihidrosiloxanos, funcionalización de polímeros

SMP-32



Coahuila de Zaragoza
Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Estudio Difusivo y Físicoquímico de un Poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano) Funcionalizado

José Antonio Guerra Contreras*, José Antonio Villegas Gasca, Jorge Armando Cervantes, Jáuregui
Eulalia Ramírez Oliva

Universidad de Guanajuato, México

*ja.guerracontreras@ugto.mx

RESUMEN

Con el objetivo de obtener un polisiloxano soluble en un disolvente polar para fines de desarrollo de recubrimientos, se ha investigado la funcionalización del poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano). El polímero tiene la característica de disolverse en etanol. Utilizando la técnica de Cromatografía de Permeación en Gel acoplada a un Dispensador de Luz (GPC/LS), se obtuvieron y analizaron propiedades tales como: el Incremento en el Índice de Refracción(dn/dc), Peso Molecular promedio Pesado (M_w), Dimensiones Perturbadas ($\langle R_{MS}^2 \rangle^{1/2}$), y Segundo Coeficiente del Virial (A_2); y por viscosimetría se obtuvo el Peso Molecular Promedio Viscoso (M_v). Las propiedades obtenidas están relacionadas con la conformación global del copolímero funcionalizado. En adición a lo anterior, se llevó a cabo el análisis del proceso difusivo tanto en el disolvente polar como sobre un sustrato de referencia.

Tema: Síntesis y modificación de polímeros

Palabras claves: Proceso difusivo, polisiloxanos, segundo coeficiente del virial, coeficiente de difusión, peso molecular promedio pesado

SMP-33



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



Liberación de amoxicilina a partir de submicro/nanoestructuras de polianilina/ácido-l-glutámico, en redes interpenetradas formadas por poli(acrilamida).

Cinthia Jhovanna Perez Martinez*¹, Teresa del castillo castro², Dora Evelia Rodriguez Felix²
¹CIMAV, ²Universidad de sonora
*jhoviss_martinez@hotmail.com

RESUMEN

La Polianilina (PANI) es un importante polímero electroconductor, ha sido el centro de atención de numerosas investigaciones en los últimos años debido a su bajo costo, buenas propiedades intrínsecas como Conductividad, estabilidad ambiental en su estado conductor, es fácil de sintetizar y posee una amplia gama de aplicaciones. En los últimos cinco años las nanofibras de PANI se han considerado de gran importancia para las aplicaciones en el campo de la nanociencia y la nanotecnología, debido a su singular morfología, propiedades físicas y químicas. Algunas aplicaciones de las nanofibras de PANI incluyen su uso en membranas de intercambio iónico, sensores químicos, biosensores y liberación controlada de medicamentos, esta última aplicación se ven favorecida por la posibilidad de preparación de nanoestructuras de diferente geometría, lo cual proporciona una plataforma versátil como sistemas de detección de enfermedades y de liberación de medicamentos de manera más específica.

Investigaciones reciente han reportado la incorporación de aminoácidos a nanoestructuras poliméricas para favorecer la funcionalización y el proceso de biocompatibilidad del material, que a su vez mejora la interacción fármaco-nanoestructuras para la posterior liberación, motivo por el cual en el presente trabajo se han sintetizado nanoestructuras de PANI en presencia de ácido glutámico, aminoácido que se utiliza para aumentar la biocompatibilidad y la capacidad de unión de nanoestructuras PANI a moléculas bioactivas como fármacos, lo cual favorece su aplicación en el área de investigación. El grado de liberación de la amoxicilina desde las nanoestructuras de PANI/Ácido glutámico se estudió en soluciones de diferentes pH's.

Tema: Síntesis y modificación de polímeros

Palabras clave: polianilina, amoxicilina, nanofibras, poli(acrilamida)

SMP-45





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

An approach to decouple differential equations: Modeling the semicontinuous heterophase polymerization of poly(n-butyl methacrylate) as a case example

María Guadalupe Pérez García¹, Lourdes A. Pérez Carrilo¹, Eduardo Mendizábal¹, Jorge E. Puig¹,
Francisco López-Serrano²

¹Universidad de Guadalajara, ²FQ-UNAM

²lopezserrano@unam.mx

RESUMEN

A simple four-state model (conversion, total particle number, average number of radicals per particle and reactor volume) containing five-parameters (entrance rates of radicals to micelles and to particles, exit rate of radicals from particles, homogeneous nucleation and rate of coagulation), in conjunction with experimental conversion, particle number density and average molar masses, is presented to reproduce the kinetics of the semicontinuous heterophase polymerization of butyl methacrylate. Compared with the standard regression method alone, the proposed approach incorporates additional information contained in the derivative of the smoothed conversion measurement that does not require measuring the average number of radicals per particle. Moreover, an uncoupling technique is applied to facilitate parameter estimation. On the basis of a hybrid methodology, the model tested at three monomer addition rates, corroborates that the polymerization corresponds to 0-1 type and adequately describes the experimental evolutions of conversion, particle size, average number of particles, average number of radicals per particle and molar mass. A coagulation mechanism was detected and its rate constant was evaluated. For the experimental conditions studied, the entry rate coefficient and the critical radical concentration in the aqueous phase were approximately constant and the exit rate coefficient decreased with monomer feed rate. Our results reveal that homogeneous nucleation is the dominant mechanism of production of particles, but a turnover toward micellar nucleation occurs at the slowest feeding rate examined.

Tema: Síntesis y modificación de polímeros

Palabras clave: differential equations; modeling; semicontinuous polymerization; heterophase; nanoparticles; n-butyl methacrylate

SMP-47



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Obtención del ácido poliláctico utilizando una zeolita (mordenita) como catalizador

Irma Rojas Oviedo¹, Julia Aguilar Pliego¹, Daniel Juárez Rubio²

¹Universidad Autónoma Metropolitana Xochimilco, ²Universidad Autónoma Metropolitana Azcapozalco

irma19@correo.xoc.uam.mx

RESUMEN

Determinar la acción catalítica de la zeolita (mordenita) a presión atmosférica sobre el ácido láctico, comparando las propiedades de los polímeros obtenidos con estaño metálico y octanoato de estaño como referencia en condiciones similares, pues no se tiene referencias del uso de zeolitas. La caracterización se efectuó con calorimetría de barrido diferencial, resonancia magnética protónica, espectroscopía de infrarrojo, espectrometría de masas de impacto electrónico y pruebas de adhesión.

La zeolita presentó actividad como catalizador y el polímero obtenido tiene propiedades adhesivas parecidas a las del obtenido con estaño, aún cuando las estructuras químicas difieren. Los rendimientos oscilan entre el 66 y 24% según el tipo de catalizador.

Comentarios:

Tema: Síntesis y modificación de polímeros

Palabras clave: poliláctico, zeolita

SMP-49



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Caracterización del poli (3-hexiltiofeno) sintetizado en microondas y por el método sugimoto

Carmen Heneff García Escobar¹, María Elena Nicho Díaz¹, Jaime Escalante García², Irma Linzaga Elizalde², Patricia Altuzar Coello³

¹CIICAp, ²CIQ, ³IER
carmenheneff@hotmail.com

RESUMEN

La sociedad en su búsqueda por encontrar nuevos materiales, o mejorar las propiedades de los ya conocidos, desarrollan investigación sobre tecnologías de ayuda ambiental [1-4]. Los tópicos en este trabajo describen la contribución a la química verde, así como la implementación de nueva tecnología en los principales parámetros de síntesis. El P3HT fue usado por las innumerables aplicaciones, algunas de ellas: celdas solares, baterías recargables, ventanas ópticas, celdas a combustibles, etc [5].

La radiación de microondas como nueva tecnología ha tenido un gran crecimiento, por las ventajas que esta proporciona, por lo que ahora lo hemos aplicado en síntesis química de poli (3-hexiltiofenos) con coolmate [2]. Se realizó la síntesis asistida por microondas a través del método Sugimoto con la finalidad de comparar el tiempo de reacción con y sin radiación, el volumen de solventes, evaluar las propiedades del diclorometano (CH_2Cl_2) como solvente alternativo y compararlo con el método convencional [2]. El P3HT se sintetizó variando los tiempos de reacción de 24 hr, 2hr, 1 hr y 0.5hr con y sin radiación de microondas en 2 medios de reacción. Se formaron películas delgadas por la técnica de depósito por rotación (spin-coating). Las películas de P3ATs se caracterizaron fisicoquímicamente, se determinó la polidispersidad, se analizó el porcentaje de diadas y triadas por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y se midió la fotorrespuesta eléctrica. Finalmente las muestras se caracterizaron por Espectroscopia Infrarroja (FTIR), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis de Ultravioleta-Visible (UV-VIS). Lo anterior con la finalidad de aplicarlo como celda solar híbrida.

Tema: Síntesis y modificación de polímeros

Palabras clave: Química Verde, polímeros conductores, microondas, politiofenos

SMP-50



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



Diseño, síntesis y caracterización de nuevas poliimididas a base de pireno.

José Luis Santiago García¹, Manuel de Jesús Aguilar Vega², Félix Sánchez³, Cristina Alvarez³, Javier de Abajo³

¹Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, ²Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., ³Instituto de Química Orgánica General, CSIC

¹jolusantiago@yahoo.com.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis de nuevas poliimididas basadas en el dianhídrido-3,8-difenilpireno-4,5,9,10-tetracarboxílico (DPPTD). La primera parte consistió en el diseño de poliimididas utilizando tres diaminas aromáticas 4,4'-hexafluoroisopropiliden diamina (6F), 4,4'-metilenbis(2-isopropil-6-metil-anilina) (MIMA) y 2,4,6-trimetil-m-fenilendiamina (TMPD), empleando simulación dinámica molecular (MDS) y el modulo Synthia en el software de Materials Studio 6.0 para calcular la densidad y el volumen libre fraccional (FFV). Posteriormente, se sintetizó el monómero DPPTD y se polimerizó con las tres diaminas por el método de un paso en nitrobenzeno. Las nuevas poliimididas fueron caracterizadas por χ_{inh} , solubilidad, FTIR, ¹H-NMR, WAXD, TGA y densidad. Los datos de densidad calculados por MDS de las nuevas poliimididas concuerdan con los valores experimentales medidos en las membranas. Por sus especiales características estructurales, las membranas de poliimida aquí reportadas son amorfas, presentan alta estabilidad termica (T5%= 505-560oC), elevado FFV y buena solubilidad en disolventes apróticos, a excepción de la membrana DDPTD-6F que sólo es soluble a una concentración de 5 mg/mL en N-metil-2-pirrolidona. Estudios preliminares de permeación de gases indican que estas nuevas membranas tienen excelentes características como medios para la separación efectiva de mezclas gaseosas, en particular para la separación de CO₂ y componentes del aire.

Tema: Síntesis y modificación de polímeros

Palabras claves: poliimididas, pireno, membranas, simulación dinámica molecular.

SMP-51



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



Control de la estructura interna de la polianilina usando alcoholes lineales de cadena corta mediante polimerización en dispersión

Francisca Eréndira Silva Aguilar, Víctor Manuel Ovando Medina, Miguel Ángel Corona Rivera
Departamento de Ingeniería Química, Coordinación Académica Región Altiplano (COARA), Universidad Autónoma de San Luis Potosí
coronamiguelangel@yahoo.com.mx

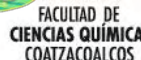
RESUMEN

La polianilina (PANI) ha llamado considerablemente la atención debido a sus singulares propiedades eléctricas, ópticas y optoelectrónicas, así como su facilidad de preparación y excelente estabilidad al medio ambiente entre los polímeros conductores. En este trabajo se sintetizó PANI, mediante una dispersión micelar a temperatura ambiente (25 ± 2 °C), utilizando como monómero anilina (ANI), dodecil sulfato de sodio (SDS) como tensoactivo, persulfato de amonio (APS) y cloruro férrico (FeCl_3) como agentes oxidantes con una relación molar de 1:1 de cada agente oxidante con respecto a la ANI, así como diferentes alcoholes lineales de cadena corta como son: etanol, propanol, butanol, pentanol y hexanol con una relación molar de 1:1 de cada alcohol con respecto a la ANI. Primero, en un matraz se colocaron 150 g de agua, alcohol y 5 g de SDS. Posteriormente se agregaron 4.9 g de APS y se burbujeó con argón durante 20 minutos. Transcurrido este tiempo, se añadieron 2 g de ANI para dar inicio a la polimerización. La reacción se dejó proceder durante 6 horas. Se observaron conductividades entre 0.13 y 0.68 S/m y conversiones finales de entre 45 y 69 %, para las reacciones en las cuales se utilizó APS como agente oxidante, además se obtuvieron conductividades un poco menor que las anteriores entre 0.012 y 0.59 S/m y conversiones finales de entre 62 y 82 %, para las reacciones en las cuales se utilizó FeCl_3 como agente oxidante. La más alta conductividad se obtuvo empleando APS y Pentanol.

Tema: Síntesis y modificación de polímeros

Palabras claves: Control de estructura, Polianilina, Alcoholes, Polimerización en dispersión

SMP-57





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Caracterización Térmica y electroquímica de un derivado de quitosano sulfonato

Dora Nava¹, Fernando Hernández², Juana Pacheco³, Judith Cardoso⁴, Ignacio González⁵

¹UAMI, ²CISY, ³UAMI, ⁴UAMI, ⁵UAMI

⁴jcama@xanum.uam.mx

RESUMEN

Caracterización térmica y electroquímica de un derivado del quitosano sulfonato

El uso de biopolímeros en aplicaciones como polímero electrolito ha sido un tema de investigación recientemente. El uso de quitosano como material de partida ha mostrado ser factible por ser un material económico, no tóxico y la presencia del grupo amino permite su funcionalización con grupos iónicos. En este trabajo se presenta la caracterización fisicoquímica de un derivado sulfonato del quitosano y la determinación de su conductividad iónica utilizando el LiPF₆ como fuente del litio. El quitosano de origen comercial (Aldrich Co.) fue desacetilado de 83% inicial hasta un 96% (QDA). El QDA fue funcionalizado con 1,3-propanosulfona en relación de 1:1.2 equivalentes y dejado a reaccionar por 6 h a 60 °C. La caracterización del material resultante (QS) por Análisis Elemental mostró un grado de funcionalización del 93% y el IR mostró las señales típicas a 1332 y 1163 cm⁻¹ para la vibración simétrica y asimétrica del grupo sulfonato. La determinación de la temperatura de transición vítrea fue determinada por DSC y confirmada por DMA y fue de 158 °C; la temperatura inicial de descomposición obtenida por TGA fue de 205 °C. Una solución de QS y LiPF₆ en trifluoroetanol fue utilizada para formar películas por evaporación del disolvente. La conductividad iónica fue medida por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en el intervalo de 25-100°C. La conductividad calculada fue de 10⁻⁷ a 25°C a 10⁻⁵ a 100 °C, formulados con diferentes líquidos orgánicos.

Tema: Síntesis y modificación de polímeros

Palabras claves: baterías de litio, quitosano, propiedades térmicas, conductividad iónica

SMP-64



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Síntesis y caracterización del poli (etilenmetimetacrilato) y su aplicación como polímero electrolito

Judith Cardoso¹, Dora Nava, Juana Pacheco, Ignacio González

UAMI, México

¹jcama@xanum.uam.mx

RESUMEN:

El desarrollo de materiales poliméricos para ser utilizados como soportes de electrolitos en baterías de ion litio ha tenido un gran auge. Para mejorar su eficiencia de estas baterías se han desarrollado diferentes tipos de materiales específicamente con polímeros electrolitos sólidos. Los requerimientos para estos materiales son: una alta conductividad iónica, una amplia ventana de estabilidad electroquímica, fácil procesabilidad, baja densidad y alto contenido de grupos polares. En este trabajo presentamos la síntesis y caracterización del poli(etilenglicolmetacrilato) (PEGM). El monómero correspondiente obtenido de Aldrich Co., con 6-8 unidades del etilenglicol, fue polimerizado térmicamente en vacío, a 180°C durante 3 h. El producto fue purificado y caracterizado por FTIR, TGA, DSC y Espectroscopia de impedancias electroquímicas (EIS). El PEGM mostró una temperatura de transición vítrea (T_g) de 18 ± 1°C obtenida por DSC y una temperatura de descomposición a 10% de pérdida de peso (Td10%) de 210°C utilizando la técnica de TGA. Para hacer las mediciones de conductividad iónica se generó una película a partir de una solución del polímero y de LiPF₆, en relación de 3:1 en mol en trifluoroetanol. Las mediciones se realizaron con un estricto control de la humedad (<0.2%) en el intervalo de 25-100°C. La conductividad iónica obtenida a través de las curvas tipo Cole-Cole fueron de 5.2 x 10⁻⁷ S/cm y de 1.1 x 10⁻⁵ S/cm. Debido a que no hay una alta disociación de la sal, se utilizará un líquido iónico para mejorar la conductividad.

Tema: síntesis y modificación de polímeros

Palabras clave: polímeros electrolitos, batería de ion litio, conductividad iónica

SMP-65



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



Análisis de sistemas de copolimerización base acrilonitrilo para la obtención de fibras de carbón

*Daniel Alcalá Sánchez, Juan Carlos Tapia Picazo
Instituto Tecnológico de Aguascalientes, México.
* daniel_hc195s@hotmail.com

RESUMEN:

Entre los desarrollos más importantes en materiales técnicos encontramos las fibras de carbón (FC). La calidad de las FC depende en gran medida del precursor, el poliacrilonitrilo (PAN) considerado el más importante. Se pueden mejorar las propiedades de los precursores de PAN adicionando comonómeros durante la polimerización (1). La polimerización en solución es empleada para obtener precursores con menor temperatura de estabilización y menor número de defectos moleculares, además la solución polimérica obtenida en el reactor puede emplearse directamente en un proceso de extrusión en húmedo para producir fibra precursora de FC. En el presente estudio se ha realizado un análisis de un sistema de terpolimerización modificando condiciones, tipos y concentraciones de monómeros, mediante un diseño de experimentos tipo ortogonal para conocer el impacto cuantitativo sobre dos variables de respuesta, conversión del polímero y peso molecular. Como conclusiones se ha determinado que la concentración de solvente e iniciador, tipo de termonómero y comonómero y tiempo de reacción, impactan sobre las dos variables de respuesta. La temperatura de reacción impacta solo en la conversión y la concentración del termonómero solo en el peso molecular. Lo anterior coincide con trabajos reportados anteriormente (2), con la diferencia que se ha determinado de manera cuantitativa los valores de las variables que permiten controlar el peso molecular, conversión y comportamiento térmico del precursor. Finalmente se presenta un análisis preliminar sobre el proceso de extrusión en húmedo del polímero precursor a fin de validar su procesamiento, obteniendo fibras precursoras de propiedades físico-químicas comparables con materiales comerciales.

Tema: Síntesis y modificación de polímeros

Palabras clave: fibras de carbón, poliacrilonitrilo, copolimerización, fibra precursora

SMP-72



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



Efecto del pH en la liberación de acetaminofen desde hidrogeles de hec/paam

¹Roció Zumaya Quiñones, ²Rocio del Carmen Antonio Cruz, ³Claudia Torres Orozco, ²Nancy Patricia Díaz Zavala

¹Universidad Politécnica de Altamira*, ²Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, ³Universidad Politécnica de Altamira, México.

*rocio.zumaya@upalt.edu.mx

RESUMEN:

Los hidrogeles son polímeros entrecruzados química o físicamente para formar una red tridimensional (Pedley y col., 1980). Por su capacidad de hincharse unida a su habilidad para atrapar y ceder principios activos, los hidrogeles han sido ampliamente utilizados en sistemas de liberación controlada de fármacos. En esta investigación se prepararon hidrogeles utilizando acrilamida (AAM) e hidroxietilcelulosa (HEC) con persulfato de potasio (KPS) y ácido clorhídrico (HCl) como iniciadores, entrecruzados con N,N' metilen bisacrilamida (NMBA) y glutaraldehído (GA) respectivamente. La incorporación del acetaminofen se realizó introduciendo el gel en soluciones concentradas de fármaco (Korsmeyer y Peppas, 1984). Posteriormente se determinó la cantidad del principio activo cedido por el hidrogel en función del tiempo mediante Espectroscopia Ultravioleta (UV-vis). La liberación se realizó en diferentes medios (pH 2, 4 y 6.3) a temperatura constante. (37°C). Se observó que los hidrogeles liberan una mayor cantidad de acetaminofen conforme se aumenta el pH del medio. La película con 90/10 (HEC/PAAM) libera hasta 50 mg de acetaminofen por cada gramo de polímero.

Tema: Síntesis y modificación de polímeros

Palabras clave: hidrogel, liberación controlada, acetaminofen

SPM-81



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Síntesis y caracterización de hidrogeles de poli(acrilamida-co-2 acrilamido-2-metilpropanosulfónico ácido)

Erika Patricia Ramírez Cruz ¹, María Teresa Hajar Estrada ², Haydeé Dávila Soto ², Juan Reyes Gómez ³,
Salvador García Enriquez ²

¹ Instituto Tecnológico de Cerro Azul, México, ² Centro de Enseñanza Técnica Industrial México, ³

Universidad de Colima México

² salgaren@hotmail.com

RESUMEN:

Un biomaterial es un compuesto farmacológicamente inerte diseñado para ser implantado o incorporado dentro del sistema vivo. En este sentido el biomaterial se implanta con el objeto de sustituir o regenerar tejidos vivos y sus funciones. En realidad son muy pocos los materiales biocompatibles que son aceptados por todo cuerpo, de ahí que no pueda clasificarse un material como tal de forma definitiva. Dentro de los materiales poliméricos el copolímero de acrilamida-co-acrilamida propensulfónico es un material biocompatible que ha sido muy estudiado por nuestro grupo de trabajo, dentro de sus principales propiedades son: alta capacidad de absorción de agua, buenas propiedades mecánicas aun en estado hidratado, así como ser un material biocompatible con el ser humano. En este trabajo se reporta la ruta de síntesis de esta red polimérica, la determinación de la capacidad de hinchamiento, así como la caracterización por espectroscopia RAMAN. Los hidrogeles fueron obtenidos en un proceso de solución, por fotopolimerización. Se Observó que logran hinchamientos entre las 20 y 200 veces su peso, las cinéticas de hinchamiento pudieron ser modeladas con la ecuación de segundo orden.

Tema: Síntesis y Modificación de Polímeros

Palabras clave: hidrogeles, acrilamida, sulfonados

SMP-85



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Estudio de la Morfología del Polietileno de Alta Densidad Obtenido con Catalizadores Zirconocenos en Fase Homogénea

Maria Teresa Córdova Alonso, Maricela García Zamora, *Odilia Pérez Camacho

Centro de Investigación en Química Aplicada, México

*odilia.perez@ciqa.edu.mx

RESUMEN:

La morfología de las poliolefinas obtenidas en “slurry” o en fase homogénea con catalizadores basados en metallocenos, es un aspecto importante en la obtención de éstos polímeros, ya que sin la morfología adecuada (alta densidad de masa y tamaño de partícula arriba de 0.2 micras) los polímeros difícilmente pueden ser procesados. La heterogenización en soportes inorgánicos de los metallocenos, es una de las opciones que actualmente se utiliza a nivel comercial para generar la morfología adecuada¹, sin embargo el material utilizado como soporte implica un costo extra que eleva el precio del sistema catalítico, además de que puede presentar problemas de desorción en la polimerización.

En éste trabajo se estudió la polimerización de etileno con diferentes catalizadores zirconocenos sin heterogenizar, enfocados al mejoramiento de la morfología del HDPE obtenido en solución.[1] M.R. Ribeiro, A. Deffieux, M.F. Portela, Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36, 1224

Tema: Síntesis y modificación de polímeros

Palabras clave: polietileno de alta densidad, metallocenos, morfología HDPE

SMP-90



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Validity of the terminal model for copolymer composition in the nitroxide mediated copolymerization

¹Iván Zapata-González, ²Enrique Saldívar Guerra*, ³Robin Hutchinson, ⁴Krzysztof Matyjaszewski

¹Universidad Autónoma de Coahuila, ²Centro de Investigación en Química Aplicada, ³Queen's University, ⁴Carnegie Mellon University, México, Canadá, United state.

*enrique.saldivar@ciqa.edu.mx

RESUMEN:

A systematic simulation study is carried out to investigate the validity of the free-radical copolymerization terminal model (Mayo Lewis, ML) for the prediction of copolymer composition evolution in nitroxide mediated radical copolymerization. Important composition deviations from ML behavior can occur in copolymer composition under different copolymerization parameter combinations, especially during the period prior to the attainment of the living-dormant quasi-equilibrium condition (QEC). Maximum composition deviations are usually below 5 percentage points, and are typically not perceptible at conversions higher than 3 %, although in some cases they remain significant up to around 10 % conversion. Copolymerization systems with high reactivity ratios produce more pronounced deviations from ML behavior, while those with low reactivity ratios (tendency to alternation), are more likely to yield ML behavior. The addition of a continuous source of radicals leads to a faster attainment of the QEC and to a reduction of the deviations from ML behavior.

Tema: Síntesis y modificación de polímeros

Palabras clave: Nitroxide Mediated Polymerization, Terminal model

SMP-91



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Síntesis de terpolímeros basados en estireno mediante polimerización en miniemulsión útiles como soportes para metalocenos aplicados a la polimerización de etileno

Clara I. Villasana, *René D. Peralta, Maricela García Zamora, Odilia Pérez

CIQA, México.

*rene.peralta@ciqa.edu.mx

RESUMEN:

En este trabajo se reporta la síntesis de terpolímeros de poli(estireno-divinilbenceno-ácido acrílico), obtenidos mediante polimerización en miniemulsión, utilizando surfactantes polimerizables (los cuales no se han reportado para esta aplicación). Los látices presentaron tamaños de partículas promedio de 220 nm, conversiones elevadas (> 90 %) y baja formación de coágulo (6 %). Las partículas dializadas y sin dializar fueron probadas como soportes en la heterogenización de complejos aluminohidruros de zirconocenos, los cuales nunca antes se han probado como catalizadores en soportes orgánicos funcionalizados (Charles y cols. 2009). Asimismo, se reporta el uso de estos nuevos soportes orgánicos, en la síntesis de polietileno.

Los sistemas soportados fueron activados con MAO utilizando tolueno e isooctano como disolvente en la reacción de polimerización, mostrando altas actividades catalíticas en la obtención de polietileno, comparables a las obtenidas con soportes inorgánicos como sílica porosa. La morfología de los polietilenos obtenidos se estudió mediante microscopía de SEM y se comparó con la morfología de polietilenos obtenidos con catalizadores similares, soportados en sílica porosa.

Tema: Síntesis y modificación de polímeros

Palabras clave: polimerización en miniemulsión, soportes poliméricos, metalocenos, polietileno

SMP-92



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Látex biocompatible de poliacetato de vinilo-polialcohol vinílico obtenido mediante polimerización en heterofase para recubrimiento de frutas

¹Lynette Alvarado, ²Gladis Y. Cortez, ²René D. Peralta*

¹Organization: Instituto Tecnológico de Durango, ²CIQA, México.

*rene.peralta@ciqa.edu.mx

RESUMEN

La conservación de alimentos para prolongar su disponibilidad para consumo, es un problema prioritario que requiere atención mundial. Al utilizar recubrimientos de diversos materiales (papeles, polisacáridos, ceras, polímeros, etc.) en alimentos frescos, el producto se protege de contaminantes atmosféricos (gases, polvo, microorganismos, etc.) además de la pérdida de agua, prolongando su vida útil. Tras la recolección, las frutas y hortalizas presentan envejecimiento y degradación, caracterizado por deterioro del estado físico (deshidratación, arrugamiento, cambio de color, etc.) unido a la pérdida de propiedades organolépticas y nutricionales. Estos efectos se retrasan con recubrimientos, pero no fue hasta bien entrado el siglo XX cuando se obtuvo una tecnología de formulación y aplicación de ceras y otros recubrimientos apta para estos fines. El uso de polímeros sintéticos biocompatibles e inocuos para la salud, es una opción para la conservación de alimentos frescos o mínimamente procesados. El uso del poliacetato de vinilo (PVAc) con estos fines ha sido ya reportado más no así la combinación con alcohol polivinílico (PVA). Ambos polímeros, son considerados por la Oficina de Alimentos y Medicamentos de Estados Unidos (FDA) como GRAS (Generally Recognized as Safe). En este trabajo se reporta el desarrollo de un látex de PVAc – PVA preparado mediante polimerización en heterofase y su aplicación en el recubrimiento de tomate, papaya y pimiento. El látex presenta buenas características de adherencia y estabilidad, imparte brillo y prolonga la vida útil de estos frutos. Se discutirán la síntesis del polímero y los resultados de las pruebas de recubrimiento.

Tema: Síntesis y modificación de polímeros

Palabras clave: polimerización en heterofase, polímero biocompatible, látex, recubrimiento de alimentos

SMP-93



Coahuila de Zaragoza
Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Síntesis y caracterización de membranas preparadas a partir de poliuretanos urea con extendedores de cadena aromáticos

Manuel de Jesús Aguilar-Vega

Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Unidad de Materiales, México

mjav@cicy.com

RESUMEN:

Se sintetizaron diversos polímeros basados en poliuretanos urea (PUU) obtenidos a partir de polietilenglicol (PEG), y 4,4- metilenbis(ciclohexil) isocianato (HMDI) y además empleando como extendedores de cadena dos diaminas aromáticas, 4,4'-hexafluoroisopropilideno diamina (HFA) y 4,4'-(9-fluoronilideno) dianilina (BFA), (HPU4, HPU4-400, HPU-HFA3366 y HPU-HFA3366). Membranas obtenidas a partir de los polímeros sintetizados fueron caracterizadas fisicoquímicamente, y además se realizaron pruebas de permeabilidad a gases puros, CH₄, CO₂ y N₂ y mezcla de gases a diferentes presiones.

El análisis termogravimétrico indicó que las membranas que contienen las diaminas aromáticas son en general más estables. La mayor estabilidad la presenta la membrana que contiene el grupo BFA, lo cual se atribuye a la aromaticidad del grupo fluoreno. Las pruebas de resistencia al ataque en medio ácido mostraron que las membranas HPU4 y aquellas que contenían las diaminas presentaban los mejores resultados, sin sufrir cambios después de 24 hrs a 35 ° y 24 hrs a 65 °C. También se confirmó la estructura de los poliuretanos urea obtenidos por FTIR y resonancia magnética 1H-RMN. La estructura amorfa de los PUU se confirmó por DRX. Los coeficientes de permeabilidad más altos para gases puros, CH₄, CO₂ y N₂, obtenidos a 2 atm y 35 ° C, ocurrieron para la membrana HPU4. Los coeficientes de separación a estas condiciones para los pares de gases, CO₂/CH₄ y CO₂/N₂, fueron en general similares. Los valores de permeabilidad y de separación para mezcla ternaria (N₂/CH₄/CO₂) en una composición molar (91/4/6), mostraron una disminución al incrementar la presión de prueba.

Tema: Síntesis y modificación de polímeros

Palabras clave: PEG; PUU; HMDI

SMP-96



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Obtención de andamios tubulares de poli(ácido láctico) utilizando el método de electrohilado

H. Lobato Aguilar, W. Herrera Kao, F. Hernández Sánchez, J.V. Cauich Rodriguez, J.M. Cervantes Uc*

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Unidad de Materiales

*manceruc@cicy.mx

RESUMEN

El electrohilado es un proceso que ha sido ampliamente utilizado en la elaboración de andamios poliméricos para ingeniería de tejidos debido a que permite obtener un material con un área superficial grande, una alta porosidad y una estructura de poros interconectados que permite la adhesión y crecimiento celular. En este trabajo se obtuvieron andamios utilizando soluciones de poli(ácido láctico), PLA, al 6% en una mezcla de diclorometano/dimetilformamida en proporción 70/30 y una velocidad de flujo de 3 ml/h. Dos parámetros fueron estudiados: la distancia entre la aguja y el colector, y el voltaje. Los materiales obtenidos mostraron fibras al azar, uniformemente distribuidas, con diámetros entre 200 y 910 nm. Se observó que un aumento en el voltaje disminuye el diámetro de las fibras obtenidas; además se encontró que un aumento en la distancia entre la aguja y el colector produce una disminución en el diámetro de las mismas.

Tema: Síntesis y modificación de polímeros

Palabras clave: Poli(ácido láctico); electrohilado

SMP-98



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Síntesis enzimática y propiedades térmicas de copolímeros de lactonas producidos vía polimerización por apertura de anillo

W. Herrera Kao¹, T.E. Lara Cenicerros², M.J. Aguilar Vega^{*1}

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Unidad de Materiales, ²Centro de Investigación en
Materiales Avanzados-Unidad Monterrey
^{*}mjav@cicy.com

RESUMEN

En los últimos años la fabricación de plásticos biodegradables a partir de materiales naturales, ha sido uno de los grandes retos en diferentes sectores: industrial, agrícola y de materiales para servicios varios. Ante esta perspectiva, la síntesis enzimática de polimerización por apertura de anillo es una técnica alternativa muy prometedora debido a que usa procesos benignos ambientalmente, además, resulta ser un método efectivo para el diseño y la síntesis de materiales poliméricos ambientalmente aceptables. En este trabajo se sintetizaron copolímeros a partir de la ϵ -caprolactona, ϵ -CL, y el pentadecanolido, PDCL utilizando como catalizador una lipasa tipo B de *Cándida antártica* (CALB) inmovilizada sobre una resina acrílica macroporosa, y que tiene por nombre comercial (Novosyme 435), N435. Los copolímeros obtenidos presentan pesos moleculares de 40,000 y 41,000 g/mol para 75% y 50% molar de ϵ -CL y 31,000 g/mol para el 25% molar de ϵ -CL, con un índice de polidispersidad de 1.2 para la parte soluble. Evidencias de FTIR mostraron la correcta síntesis y obtención de los copolímeros, pues muestran una absorción muy intensa a 1733 cm⁻¹ perteneciente a las vibraciones de estiramiento de -C=O del grupo carbonilo del enlace éster formado. Por otro lado copolímeros con 75 y 25% molar de ϵ -CL muestran una sola T_m a 60 y 70°C respectivamente mientras que un 50% molar muestra dos T_m's a 60 y 71°C. todos presentan una temperatura de degradación por encima de 350°C.

Tema: Síntesis y modificación de polímeros

Palabras clave: Biodegradables; caprolactona; pentadecanolido

SMP-100



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Preparación de nanocompuestos poliméricos empleando un extrusor como reactor de polimerización

Esperanza Martínez Segovia, Rebeca Betancourt, Ramón Díaz de León*,
Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo Coahuila, México
ramon.diazdeleon@ciqa.edu.mx

RESUMEN:

En este trabajo se reporta la síntesis de nanopartículas (NP's) de óxidos metálicos vía: 1) método de hidrólisis oxidativa para el CuO y 2) por el método de precipitación para el caso del ZnO, así como la elaboración de nanocompuestos incorporando las nanopartículas en una matriz polimérica del tipo poli(metil-metacrilato-butadieno-estireno) (MBS). Técnicas como: difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), cromatografía de permeación en gel (GPC), resistencia al impacto (RI), análisis termogravimétrico (TGA), análisis dinámico-mecánico (DMA) y absorción atómica (AA), fueron utilizadas para llevar a cabo la evaluación de las propiedades de las distintas nanopartículas y de los nanocompuestos obtenidos. Para los sistemas de nanocompuestos obtenidos se obtuvieron morfologías tipo "salame" característica de las resinas de alto impacto. La estabilidad térmica en los nanocompuestos mejoró a partir de la incorporación de las NP's, observándose los mejores resultados con las NP's de ZnO. La resistencia al impacto se mejoró debido a la morfología desarrollada y a las características de las oclusiones presentes dentro de las morfologías. El resultado de Absorción Atómica indica que la cantidad de NP's inorgánicas fue suficiente como para generar cambios en las propiedades térmicas, mecánicas así como en la morfología de los nano compuestos.

Tema: Síntesis y modificación de polímeros

Palabras clave: Extrusión Reactiva, terpolimero nanoparticulas

SMP-102



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Síntesis y caracterización de copoliamidas flexibles aromáticas para su posible uso como membranas de intercambio protónico en celdas de combustible tipo PEM

Sosa.-González Wadi E.¹, Palí-Casanova Ramón J.², Aguilar-Vega Manuel de Jesús¹

¹Unidad de Materiales,, Laboratorio de Membranas, Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Calle 43 No. 130, Chuburná de Hidalgo, CP 97200, Mérida, Yucatán, México, ²Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Carmen, Calle 56 N°4, Esq. Avenida Concordia., Col. Benito Juárez., C.P. 24180., Cd. del Carmen, Campeche, México

mjav@cicy.mx

RESUMEN

Se obtuvieron seis poliamidas basadas en la diamina aromática 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)-bis-(p-phenyleneoxy)-dianilina combinada con 4,4' oxybis (ácido benzoico) para formar el homopolímero HFD/OBA. También se obtuvieron cinco copolímeros basados también en HFD/OBA y 2,4- ácido diaminobenzenosulfónico en distintas concentraciones molares de x=40,50,60,70 y 80 % molar; obteniendo HFD-co-OBA/DABSx. En total seis polímeros en forma de fibras de gran longitud. La síntesis se llevó mediante la técnica de Yamazaky [1], con regulación de CaCl₂ [2]. Las fibras se disolvieron en dimetil acetamida (DMAc) para obtener películas a través de la técnica solución- evaporación. Se confirmó la existencia de los grupos sulfónicos mediante FTIR, RMN y mediante la correlación de los resultados obtenidos en absorción de agua. Las viscosidades inherentes obtenidas fueron de 0.81 a 0.42 dL/g para el HFD/OBA hasta HFD-co-OBA/DABSx (x=80% molar) respectivamente. Se construyó una celda electroquímica para efectuar la caracterización referente a conductividad protónica a distintas temperaturas (30 a 75°C) y se observaron comportamientos similares a las membranas comerciales Nafion 115 y Selemion HSF. La degradación termogravimétrica fue de 425°C para el HFD/OBA y 195°C para los copolímeros HFD-co-OBA/DABSx fue de 195°C. Estos polímeros obtenidos mostraron un Módulo de Elasticidad de 1400 MPa en promedio. De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede afirmar que estos copolímeros pueden ser candidatos a ser membranas de intercambio protónico en celdas de combustible similares a los que se encontraron en la literatura

Tema: Reología de polímeros

Palabras claves: membrana, flexible, copoliamida, PEM

RP-106



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Obtención de polipirrol mediante polimerización en heterofase en proceso semicontinuo y por lotes

José C. Gonzále-Iñiguez González-Iñiguez, Victor M. Ovando-Medina, Carlos F. Jasso-Gatinel, Dora A. González, Jorge E. Puig, Eduardo Mendizábal

Universidad de Guadalajara, México

alomendizabal@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presenta la obtención de nanopartículas de polipirrol utilizando polimerización en heterofase por lotes (L-H) y en semicontinuo (S-H). Se investigó el efecto sobre la conductividad de tres diferentes agentes oxidantes (cloruro férrico, persulfato de potasio y persulfato de amonio), dos alcoholes (etanol e isopentanol) y de la temperatura (0 y 30 °C). Se utilizó una relación molar de 1/1, monómeros/oxidante. El polímero se caracterizó por Microscopía electrónica de barrido, (TEM), UV visible, FTIR y Voltimetría Cíclica. Cuando se utilizó el proceso S-H se obtuvieron nanopartículas de polipirrol esféricas con diámetros entre 55 y 56 nm y entre 74 y 85 cuando se utilizó L-H, contenido de polipirrol entre 0.37 a 0.77%, valores mayores que los reportados cuando se utiliza polimerización en microemulsión con el beneficio de usar menor cantidad de tensoactivo. Cuando se utilizó como agente oxidante el cloruro férrico, isopentanol y temperatura de 0 °C se obtuvieron valores de conductividad mayores.

Tema: Síntesis y modificación de polímeros

Palabras clave: Pirrol, nanopartículas, heterofase, polimerización

SMP-116



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



Low-speed model of nonisothermal coextrusion fiber spinning

Blanca Estela García^{1*}, Martín Rivera¹, René O. Vargas²

¹ Universidad Iberoamericana, México, ² ESIME Azcapotzalco, Instituto Politécnico Nacional, México

*iqblanca@yahoo.com

RESUMEN

Coextrusion is a process in which two or more than one polymers that are simultaneously extruded in to a die to form a single structure like a film or a fiber. Many economic and technical advantages has been found in coextrusion, for example, when multiple plastics are combined, the result can yield properties distinct from those of a single material with a highest mechanical, optical, screen ultraviolet radiation, etc. proprieties. Although, many advances have been carried out in the field of isothermal extrusion and coextrusion alike, the no isothermal condition for coextrusion has not been totality explored, in addition given the importance of coextrusion polymer in industry practice and the use of nonisothermal condition the study of this is process is very important for the industry and the research. In the present work, we develop a model for coextrusion for two materials with different rheological characteristics, Newtonian fluid in the core and Phan Thien Taner for skin layer. We focus principally on the influence of non isothermal condition in the fiber and the crystallization induced for the flow in the skin layer. The analysis is limited to the draw-down region, where the fluids are stretched to form a thin fiber and assume the absence of inertia, gravitational, and surface tension effects.

Tema: Tópicos generales en polímeros

Palabras claves: Coextrusion, Phan Thien Taner model, melt spinning, flow-induced crystallization

TGP-01



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Chemistry computational applied to analysis of tannin and flavonoid of mimosa tenuiflore plant

Norma Aurea Rangel Vázquez¹, Francisco Rodríguez Félix²

¹ División de Estudios de Posgrado e Investigación y Departamento de Metal-mecánica del Instituto Tecnológico de Aguascalientes, México ² Departamento de Investigación y Posgrado en Alimentos, Universidad de Sonora, México

¹ norma_rangel79@yahoo.com.mx

RESUMEN

The bark of *Mimosa tenuiflore* is a traditional remedy for several skin ailments like burns, ulcer and psoriasis and plays furthermore a role in the treatment of wounds. For ethnopharmaceutical use the bark is usually powdered and often applied as decoct or cataplasm. According to the studies performed with *Mimosa tenuiflore* to the present, it seems that the wound-healing activity of this plant is due to a combination of the several different compounds (tannins and flavonoid mainly). In this project, the structure of the tannin and flavonoid was analyzed by PM3 and AM1 methods since represent the main constituents of the *Mimosa tenuiflore*. The Gibbs free energy was determined to get the most stable structure, were also calculated signals characteristics of the functional groups in a range of 6,000 to 300 cm^{-1} . The electrostatic potential and the molecular orbitals that the hydroxyl group of the flavonoid structure it is attracted by the hydrogen present in the carbonyl group of the structure of tannins. In addition to the main signals of FTIR analyses.

Tema: Tópicos generales en polímeros

Palabras claves: *Mimosa Tenuiflore*, PM3, AM1

TGP-03



FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS

Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Aplicación del modelo de austin 1 (am1) en la determinación de propiedades estructurales de la glibenclamida y soluciones de glibenclamida/agua

Nancy Lilibiana Delgadillo Armendáriz¹, Norma Aurea Rangel Vázquez², Francisco Rodríguez Félix³

¹ División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Aguascalientes, México

² División de Estudios de Posgrado e Investigación y Departamento de Metal-mecánica del Instituto Tecnológico de Aguascalientes, México ³ Departamento de Investigación y Posgrado en Alimentos,

Universidad de sonora, México

² norma_rangel79@yahoo.com.mx

RESUMEN

Las propiedades de cualquier material polimérico están directa o indirectamente ligadas a su estructura molecular. Es decir, son una consecuencia de la estructuración de las macromoléculas que constituyen un determinado material y, en muchos casos, son un reflejo de los procesos dinámicos que se dan a escala molecular. En este trabajo se utilizó el método semi-empírico AM1 para obtener las propiedades estructurales de la glibenclamida (G), conocida además como gliburida, el cual es un medicamento hipoglucemiante oral de la clase de las sulfonilureas, ampliamente utilizado en el tratamiento de la diabetes mellitus tipo 2. Así como, soluciones de glibenclamida/agua, para determinar el comportamiento de este fármaco y utilizarlo en sistemas de liberación controlada. En ambas estructuras (G y G/agua) se efectuaron análisis de DG, FTIR, potencial electrostático y propiedades QSAR.

Tema: Tópicos generales en polímeros

Palabras claves: Glibenclamida, AM1, DG, FTIR, QSAR

TGP-04



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Caracterización estructural de la metformina y soluciones de metformina/agua mediante métodos híbridos de química computacional

Nancy Liliana Delgadillo Armendáriz¹, Norma Aurea Rangel Vázquez², Francisco Rodríguez Félix³

¹ División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Aguascalientes, México

² División de Estudios de Posgrado e Investigación y Departamento de Metal-mecánica del Instituto

Tecnológico de Aguascalientes, México ³ Departamento de Investigación y Posgrado en Alimentos.

Universidad de Sonora, México

² norma_rangel79@yahoo.com.mx

RESUMEN

La química computacional utiliza los resultados de la química teórica, incorporados en algún software para calcular las estructuras y las propiedades de moléculas y cuerpos sólidos. Es ampliamente utilizada en el diseño de nuevos medicamentos y materiales. En este trabajo, se caracterizó la Metformina, o el preparado comercial clorhidrato de metformina, el cual es un fármaco antidiabético de aplicación oral del tipo biguanida. Se utiliza comúnmente en el tratamiento y la prevención de la diabetes mellitus tipo 2, también conocida como diabetes no insulino dependiente. Así mediante la aplicación del método AM1 se obtuvieron la energía libre de Gibbs para obtener la estructura más estable, así como las principales señales de FTIR, las propiedades QSAR y los potenciales electrostáticos de ambos sistemas para aplicarlo posteriormente en sistemas de liberación controlada.

Tema: Tópicos generales en polímeros

Palabras claves: Metformina, Caracterización, AM1

TGP-05



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



Estudio de degradación térmica y por irradiación uv de películas de polietileno de alta densidad

Adriana López¹, José Manuel Rojas², Alethia Vázquez³, Margarita Beltrán⁴, Maribel Velasco⁵, Miriam Hidemi⁶, Ana María Gutiérrez⁷, Guadalupe Yonathan Ángeles⁸

¹ y ² CIATEQ A.C. México, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco - Departamento de Energía México

¹ jose.rojas@ciateq.mx

RESUMEN

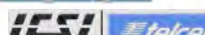
En la actualidad por el interés en temas de la sustentabilidad de los plásticos y su ciclo de vida, se ha retomado el interés de conocer y modificar los mecanismos de degradación de plásticos, generalmente incorporando en su estructura aditivos pro-oxidantes que promueven por distintos medios, tales como la irradiación UV, la irradiación solar o térmica.

El presente trabajo está enfocado a la degradación de películas de polietileno de alta densidad, las cuales están aditivadas con compuestos oxo-degradantes. Adicionalmente se evaluará el desempeño de una película compostable. Para determinar el nivel de degradación se hace uso de: (1) FTIR para la medición de índices de carbonilo, (2) prueba mecánica a la tensión para determinar resistencia y elongación a la ruptura de acuerdo a la normatividad ASTM D 882-10 y (3) el cambio en peso registrado durante el proceso de degradación. Por lo tanto, es propósito de este estudio comparar la degradación foto-oxidativa por irradiación UV a una longitud de onda entre 350-400 nm entre 55-70 °C durante 15 días, la degradación foto-oxidativa por irradiación natural a 45 ° con orientación al sur por tres meses en dos localidades cercanas pero con climas diferentes y la degradación térmica a 35 °C y 40 °C durante un mes. Los resultados abarcarán solo la estación de verano.

Tema: Tópicos Generales en Polímeros

Palabras claves: películas, degradación, compostables, comparación

TGP-28





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Análisis de la polimerización radicalica por transferencia de átomo activada por microondas de metracrilato de metilo y estireno usando herramientas de modelación

Porfirio López Domínguez*, Eduardo Vivaldo Lima

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química.

*reactorpi@gmail.com

RESUMEN

Con el fin de obtener productos poliméricos más homogéneos se han desarrollado técnicas de síntesis controladas (CP). Las más importantes son ATRP (Polimerización radicalica por transferencia de átomo), NMR (Polimerización radicalica mediada por nitróxidos) y RAFT (Polimerización por transferencia adición-fragmentación reversible). Una desventaja de las polimerizaciones controladas es el hecho de que la rapidez de polimerización es baja en comparación con las correspondientes síntesis mediante calentamiento convencional. Una manera de revertir esta desventaja es usar un reactor de microondas para acelerar la reacción. No obstante, se ha demostrado que en sistemas con buen control de temperatura la rapidez de reacción no aumenta en comparación con las polimerizaciones con calentamiento convencional. Esta situación ha llevado a un debate sobre el verdadero efecto del calentamiento en microondas, es decir, si las mejoras se deben a una modificación en el esquema de polimerización o si el efecto es puramente térmico. Es debido a esta discusión que se propusieron dos modelos. El primero de ellos, el cual denominaremos Modelo 1, toma en cuenta la generación de radicales a partir del monómero, es decir, un monómero produce dos radicales, y el segundo, denominado Modelo 2, toma en cuenta variaciones de temperatura en el sistema. También se realizaron algunas simulaciones combinando ambos modelos y los resultados se compararon con datos experimentales obtenidos de la literatura. Para facilitar los cálculos numéricos se usó el paquete de simulación Predici, de CiT.

Tema: Tópicos generales en polímeros

Palabras claves: Polimerización por transferencia de átomo ATRP; Polimerización radicalica controlada; cinética; efecto microondas

TGP-53



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Hacia la modelación de la síntesis de hidrogeles con HEMA y otros entrecruzantes: comparación con datos experimentales

Porfirio López Domínguez*, Lizeth Espinosa Pérez, Eduardo Vivaldo Lima

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química.

*reactorpi@gmail.com

RESUMEN

Los hidrogeles son cadenas poliméricas entrecruzadas que tienen la capacidad de retener agua dentro de su estructura porosa debido a la presencia de grupos hidrofílicos. Se han usado en un vasto número de aplicaciones biomédicas tales como la administración de fármacos y la ingeniería de tejidos. Las técnicas de preparación de hidrogeles consisten en entrecruzamiento físico, químico y otros. Para el caso químico, se usa un agente de entrecruzamiento con el cual se forma un polímero insoluble como resultado de un marcado incremento en el peso molecular. El monómero hidroxietilmetacrilato (HEMA) es ampliamente usado porque exhibe buena biocompatibilidad in vitro e in vivo .

Para obtener cadenas poliméricas más homogéneas se han usado técnicas que impliquen control en la polimerización tales como RAFT (Polimerización por adición-fragmentación reversible) y ATRP (Polimerización radicalica por transferencia de átomo). Existen modelos en los cuales se han considerado moléculas multifuncionales ya que la cadena podría experimentar todo tipo de reacciones al mismo tiempo como las reacciones de propagación, activación, transferencia, etc. En este trabajo se presentarán simulaciones en fase homogénea para la copolimerización de HEMA con dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA), en presencia de un agente RAFT, comparando las simulaciones contra algunos resultados experimentales.

Tema: Tópicos generales en polímeros

Palabras claves: Hidrogeles; hidroxietilmetacrilato (HEMA); Polimerización por adición-fragmentación reversible (RAFT); copolimerización.

TGP-54



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Determinación de cambios en la estructura de la albumina en complejos de polielectrolitos por espectroscopia raman.

Alina Marcela Briseño Rodríguez, Ma. de Lourdes González González, Francisco Castillo Rivera, José Elías Pérez López
Instituto de Física UASLP
b_alina2000@yahoo.com.mx

RESUMEN

En este trabajo se presenta la formación de complejos de Polietilenimina-Albúmina como una alternativa para evitar las modificaciones estructurales de las proteínas debido a cambios térmicos abruptos. Los cambios estructurales de la proteína y los complejos fueron inducidos por aumento de la temperatura en ambos sistemas. Se demuestra que los cambios en la estructura de la proteína son atenuados cuando la polietilenimina actúa como agente complejante. Las modificaciones estructurales en ambos sistemas fueron medidas por espectroscopía Raman, fluorescencia y dicroísmo circular. Nuestros resultados muestran que la técnica de Raman es capaz de sensar los cambios estructurales en la Albúmina libre y en los complejos con PEI.

Tema: Tópicos generales en polímeros

Palabras claves: Albúmina, Polietilenimina, Espectroscopía Raman, Dicroísmo Circular

TGP-56



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Exploración de la adsorción de un polielectrolito sobre superficies cargadas y neutras por microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)

Victoria González Rodríguez*, Ma. Lourdes González González, José Juan Francisco Castillo Rivera,

Elías Pérez López

Instituto de Física UASLP

*dulcinea62448@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se estudia la adsorción de poli (sodio 4-estirenosulfonato) (PSS) a diferentes valores de pH (3,8, 7,0 y 10,0) en superficies neutras, positivas y negativas. Para este trabajo, utilizamos la técnica de microbalanza de cristal de cuarzo, (QCM-D) que permite la cuantificación de masa adsorbida (nanogramos (ng)) de PSS en tiempo real. Los resultados muestran una adsorción en todos los casos descritos anteriormente. En superficies neutras, se observa una repentina adsorción que decae con el tiempo. Este comportamiento se debe a que la adsorción se lleva a cabo fuera del estado de equilibrio. Para las superficies positivas, la adsorción es mayor cuando el PSS se carga débilmente (pH ácido), y es baja cuando el PSS está altamente cargado (pH básico). Y para las superficies cargadas negativamente, la adsorción más alta se produce a valores de pH altos. Este comportamiento podría estar asociado a las interacciones de los co-iones del PSS con la superficie.

Tema: Tópicos generales en polímeros

Palabras claves: Polielectrolito. QCM. Adsorción. Superficies.

TGP-58



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Extracción y caracterización de celulosa en diferentes muestras de papel

*Carlos Santoyo, Ma. Guadalupe Sánchez

Universidad Autónoma de Nuevo León México

*magsa73@yahoo.com.mx

RESUMEN:

Se realizó un estudio sobre la cantidad de celulosa contenida en tres diferentes muestras de papel reciclado, dichas muestras fueron hoja de máquina (Cell-HM), periódico (Cell-PC) y ticket (Cell-TK), con el fin de determinar si existe alguna relación entre el tipo de celulosa y la funcionalidad del papel cuando es utilizado para ser reciclado. Cada una de las muestras de papel se cortaron en pedazos con tamaño aproximado de 3.0 mm, se dejaron reposando en agua destilada durante 24 horas, se filtró y se añadieron 76 mL de NaOH 0.25 M, dejando reposar durante 18 horas, enseguida se puso en reflujo tres horas con una mezcla de HNO₃/Etanol al 20 % v/v, al término de esto se filtró y se lavó con agua destilada hasta que el filtrado quedó incoloro. Al producto final se le realizó un tratamiento con NaClO₄ para eliminar la lignina, se analizó mediante Espectroscopía Infrarroja y Difracción de rayos X con el fin de determinar el grado de cristalinidad de la celulosa.

Tema: Tópicos generales en polímeros

Palabras clave: Celulosa, papel, reciclaje, extracción

TGP-67



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coahuila de Zaragoza "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Analisis de la degradación de la cera utilizada en el proceso de investment casting

¹Ana Lilia Flores Vazquez*, Orlando Soriano-Vargas²

¹UNIDAD ACADÉMICA PROFESIONAL TIANGUISTENCO, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA,
UNIDAD ACADÉMICA PROFESIONAL TIANGUISTENCO, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO ²

*alfloresv@uaemex.mx

RESUMEN:

El proceso de Investment Casting (vaciado a la cera perdida) ha sido utilizado ampliamente durante varios siglos. Este proceso permite producir partes con un diseño complejo, partiendo de un patrón en cera. Una ventaja del proceso es reciclar la materia prima, permitiendo reducir costos y consumo de éste. El problema que se presenta al reciclar la cera es la degradación que se origina cuando se funde y moldea por varios ciclos; generando un cambio en la geología y en las propiedades mecánicas de la misma. Por lo que, el estudio se enfoca en el análisis de la degradación de la cera durante el reciclado. Durante la experimentación, se evaluó la composición y la estabilidad estructural, las cuales fueron monitoreadas durante los ciclos de prueba. Se llevaron a cabo análisis como: índice de fluidez, dureza, impacto Izod y resistencia a la tensión. Los resultados indican que en cada uno de los ciclos se produce un cambio estructural y mecánico en la cera. La cera utilizada en las pruebas fue proporcionada por la Industria de Manufactura Automotriz.

Tema: Tópicos generales en polímeros

Palabras clave: Cera, Degradación, Propiedades Mecánicas

TGP-71



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Producción de Polietileno de Alta Densidad mediante el uso de un nuevo catalizador de polimerización

*Rodolfo Flores Flores, Arturo Hernandez Magallanes, Luis Miramontes Vidal

Pemex Petroquímica, México.

*rodolfo.flores@pemex.com

RESUMEN:

Desde Octubre del 2009 la Gerencia Técnica trabaja en la búsqueda de un nuevo catalizador para la producción de una resina de PEAD utilizada en el proceso de inyección.

Existen limitadas ofertas de catalizadores que puedan utilizarse en la planta de PEAD. Sin embargo, se identificó un posible catalizador y se llevó a cabo un Desarrollo Tecnológico.

La primera etapa del Desarrollo consistió en la evaluación del catalizador a nivel laboratorio. La evaluación consistió en:

- Granulometría del catalizador
- Establecimiento de Condiciones de Operación y Propiedades del PEAD obtenido.

El catalizador a evaluar presentó una DTP similar al catalizador actual. Se establecieron las condiciones a las cuales se obtiene un polímero similar al actual con el nuevo catalizador (relación Al/Ti y H₂/C₂). Se determinó además la productividad del catalizador.

A partir de estos resultados se establecieron las condiciones de operación de referencia para la evaluación a nivel Planta Comercial.

La evaluación en Planta se llevó a cabo de manera exitosa. No se presentaron problemas operativos y el catalizador respondió de acuerdo a lo establecido a nivel laboratorio.

Muestras del polímero obtenido fueron caracterizadas (reológica, térmica, mecánica y física). Los resultados muestran que el producto obtenido es equivalente al producido actualmente. Lo anterior pudo además ser verificado al evaluar el desempeño de la resina con dos clientes productores de piezas inyectadas.

Tema: Tópicos generales en polímeros

Palabras clave: Polietileno, Síntesis, Catalizador, Reaccion, Caracterización

TGP-74



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Modelación de la cinética de polimerización radicalica. Desarrollo de una ecuación para estimar el coeficiente de terminación

¹Victor Hugo Cantu Medrano, ²Jorge Herrera Ordoñez*, ¹Lilia Eugenia Cerrato Villegas, ²Beatriz Reyes Vielma, ²Blanca Huerta Martínez.

¹Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, ²Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), México.

*jorge.herrera@ciqa.edu.mx

RESUMEN:

Actualmente existe un importante acervo de conocimiento sobre la polimerización vía radicales libres que esta disponible en muchos libros de texto, por lo que podría pensarse que este tema esta sobre-estudiado. Sin embargo, todavía están abiertos a discusión algunos aspectos, en particular en lo relacionado a la reacción de terminación bimolecular. Esta incertidumbre ha sido acentuada por datos experimentales muy detallados de la rapidez de polimerización (R_p) reportados de manera relativamente reciente y obtenidos en condiciones quasi-isotérmicas por calorimetría en aparatos de DSC. Algunos perfiles de R_p de metacrilato de metilo (MMA) muestran una inusual disminución inicial de la R_p que llega hasta un mínimo para luego exhibir el característico pico de la auto-aceleración o efecto gel. También se observa que la auto-aceleración es mayor conforme la temperatura de reacción (T) es mayor. Esto también es inusual ya que el comportamiento típico es que el perfil de la R_p tienda a ser plano a medida que T se acerca a la T_g del polímero. En este trabajo se propone un modelo matemático del sistema en estudio y de cuyos resultados de simulación nos permitieron establecer hipótesis para explicar los comportamientos inusuales antes mencionados. Para este fin se desarrolló una ecuación para estimar el coeficiente de terminación k_t que se obtuvo a partir de leyes de Fick considerando variable al coeficiente de difusión, lo cual lo distingue del resto de las ecuaciones de k_t reportadas en la literatura.

Tema: Tópicos generales en polímeros

Palabras clave: Cinética, polimerización radicalica, autoaceleración, coeficiente de terminación

TGP-77



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Estudio de distintas descargas en función de la geometría de los electrodos para plasma atmosférico

¹antonio Lopez*, ¹ofelia Pimentel, ²alejandro Avila, ³roberto Olayo
¹UACM, ²UADY, ³UAM-I, Mexico.

* polimerosplasma@gmail.com

RESUMEN:

Los avances en la industria aeroespacial, petrolera, automotriz y en la de los semiconductores van encaminados a la modificación superficial ya sea por películas delgadas o depósitos de nanopartículas. Todo esto con el propósito de obtener materiales con mayores propiedades mecánicas, superconductoras, biocompatibles y de hidrofobicidad son algunos ejemplos.

La polimerización por plasma, ha mostrado su versatilidad para activar superficies o modificarlas de manera sustancial. Sin embargo los grandes retos también apuntan a optimizar las descargas en condiciones ambientales.

En el presente trabajo se muestran imágenes y resultados de variar la geometría de los electrodos, comprobando que las descargas pueden generar, un plasma de arco, plasma doble-jet así como plasma atmosférico de muy baja descarga.

Actualmente se trabaja en el diseño de un reactor de plasma atmosférico tipo soplete, o de una cámara de reacción semi-abierta.

Tema: Tópicos generales en polímeros

Palabras clave: plasma atmosferico

TGP-79



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Asimetría en el comportamiento mecánico de dos adhesivos epóxicos estructurales

Ignacio Estrada Royval, Rubén Castañeda Balderas, *Alberto Díaz Díaz

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. México

*alberto.diaz@cimav.edu.mx

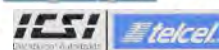
RESUMEN:

El objetivo de este trabajo es poner en evidencia la diferencia del comportamiento en tensión de aquél en compresión (asimetría en el comportamiento) para adhesivos epóxicos estructurales a temperaturas cercanas a la temperatura de transición vítrea. Dos adhesivos epóxicos comerciales bicomponentes son estudiados: el E20HP y el D609, ambos de la marca Hysol. Primeramente, se propone un proceso de curado y de post-curado para obtener un curado casi completo del adhesivo y un adhesivo estable a temperaturas debajo de los 70C. Este proceso es seleccionado mediante análisis en un DSC y en un DMA. Para la realización de probetas para pruebas de tensión y compresión se propone el uso de moldes de teflón. Las pruebas mecánicas son realizadas a temperatura ambiente y a diferentes velocidades de cargas. Para ambos adhesivos, se demuestra que el comportamiento en compresión es viscoplástico inclusive para bajos niveles de carga mientras que en tensión, existe un rango elástico y después un rango viscoplástico procedido por fenómenos de daño del material. Estos fenómenos no han sido estudiados ni modelados a la fecha. Gracias a las pruebas presentadas, se propondrá en un trabajo posterior un modelo de comportamiento viscoplástico para adhesivos estructurales que reproduzca los fenómenos observados durante las pruebas. La mejor predicción del comportamiento mecánico de los adhesivos ayudará a ampliar su uso y a optimizar de manera confiable el diseño de uniones adhesivas estructurales.

Tema: Tópicos generales en polímeros

Palabras clave: Adhesivos epóxicos, curado, viscoplasticidad

TGP-80



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Estudio de la amidización de películas de quitosano mediante espectroscopia infrarroja

*Reina Araceli Mauricio Sánchez, Gabriel Luna Bárcenas, Arturo Mendoza Galván
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN-Unidad Querétaro, México
*amauricio@qro.cinvestav.mx

RESUMEN:

El quitosano es un biopolímero de gran interés para aplicaciones biomédicas. Es soluble en soluciones ácidas, comúnmente de ácido acético. Mediante la evaporación parcial del solvente se obtienen películas de acetato de quitosano. En este trabajo se reporta un estudio con espectroscopia infrarroja sobre la amidización de películas de quitosano mediante i) deshidratación a temperatura ambiente y ii) actividad controlada de agua. En el caso i) durante los primeros cinco días la intensidad de las bandas entre 1350 y 1600 cm^{-1} disminuyó apreciablemente. Otros cambios sucedieron con mayor lentitud, para el día 26 y a los seis meses la banda de la amida I se desplazó de 1643 cm^{-1} a 1648 y 1654 cm^{-1} , respectivamente. Así también, la banda en los 1560 cm^{-1} del grupo NH_2 de las aminas primarias se desplazó hacia 1580 y 1584 cm^{-1} para los 26 días y seis meses, respectivamente, debido a la asociación con las sales de amino protonadas. El espectro obtenido después de seis meses fue similar a un espectro de quitosano neutralizado. En las películas con humedad relativa del 40%, método ii), la remoción de ácido acético se logró a los 19 días. El contenido de agua en las películas contribuyó a la hidrólisis y remoción del ácido acético, favoreciendo así la regeneración del quitosano. Finalmente, las frecuencias asociadas a la parte acetilada del quitosano ($\text{CH}_3\text{-C=O}$) sufren un cambio en la intensidad de las bandas, coincidiendo con las correspondientes a la N Acetil, D-Glucosamina, unidad fundamental de la quitina.

Tema: Tópicos generales en polímeros

Palabras clave: Quitosano; Espectroscopia de infrarrojo; Biomateriales

TGP-83



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Estudio de la morfología del polietileno de alta densidad obtenido con catalizadores zirconocenos en fase homogénea

*Maricela García, María Teresa Córdova, Odilia Pérez

Departamento de Síntesis de Polímeros, Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), México.

*maricela.garcia@ciqa.edu.mx

RESUMEN:

La morfología de las poliolefinas obtenidas en “slurry” o en fase homogénea con catalizadores basados en metalocenos, es un aspecto importante de controlar en la obtención de éstos polímeros, ya que sin la morfología adecuada (alta densidad de masa y tamaño de partícula arriba de 0.2 micras) los polímeros difícilmente pueden ser procesados. La heterogenización en soportes inorgánicos de los metalocenos, es una de las opciones que actualmente se utiliza a nivel comercial para generar la morfología adecuada, sin embargo el material utilizado como soporte implica un costo extra que eleva el precio del sistema catalítico, además de que puede presentar problemas de desorción en la polimerización.

En éste trabajo se estudió la polimerización de etileno con diferentes catalizadores zirconocenos sin heterogenizar, enfocados al mejoramiento de la morfología del HDPE obtenido en solución.

[1] M.R. Ribeiro, A. Deffieux, M.F. Portela, Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36, 1224

Tema: Tópicos generales en polímeros

Palabras clave: Poliolefinas; Zirconocenos; Morfología

TGP-95



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Effect morphological and structural of CdS thin film growth on different substrates by radio frequency.

Nancy Edith Castillo Hernandez, M. Becerril, E. Campos, J. Santoyo, Angel O. Zelaya
CINVESTAV-IPN México
necastillo@yahoo.com

RESUMEN

Thin film polycrystalline semiconductors have attracted much attention in an expanding range of applications, in various optoelectronic devices and electronic. The technological topics in polycrystalline based devices mainly caused by their low production cost. CdS polycrystalline thin films is a representative material among the II-VI semiconductor with many applications such as large solar cell and electronic devices, it has a direct band gap (2.42 eV). The samples have grown on 7059 Corning glass substrates at room temperature (RT) in a radio frequency (rf) sputtering system. The rf power used in the growth process was 15 W, and the distance between the target and substrate was 4 cm. The final vacuum reached before the argon introduction was 5×10^{-5} Torr. During the growth, the total argon pressure in the chamber was 1 m Torr, time deposition was of 1.15 h for all the growths and the CdS target (99.999% pure) was 4.92 cm² in area.

We investigate the effect of the synthesis method on substrate, also effect of nanoparticle size during the nucleation and growth process in the different substrates. The surface, morphology and structural of as deposited, CdS thin films, characterized by XRD, TEM and XEDS. The material confirmed crystalline structure.

Tema: Tópicos generales en polímeros

Palabras clave: Thin film, CdS, TEM

TGP-101



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Modelado y simulación del sistema de terpolimerización estireno-nbutilacrilato-acrilonitrilo por ATRP

Raúl Canseco Cirilo, Juan José Benvenuta² Tapia, Eduardo Vivaldo Lima³, María de Lourdes Nieto Peña, José Alfredo Tenorio López

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana,² Unidad de Desarrollo de Productos y Procesos, Resirene, Tlaxcala, México,³ Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México,

canseco20@hotmail.com

RESUMEN

Se extendió un modelo de copolimerización para ATRP para la terpolimerización de estireno-nbutilacrilato-acrilonitrilo, usando el concepto de pseudo constantes cinéticas y el método de momentos. El modelo permite predecir el peso molecular, conversión de monómeros, polidispersidad, y composición del terpolímero. Para el cálculo de las reactividades del terpolímero se empleó la igualdad de Valverossi igual a uno, con lo cual se define que la microestructura esta al azar. Se realizó un análisis del efecto de la variación de las constantes cinéticas y de la igualdad de Valverossi.

Tema: TÓPICOS GENERALES EN POLIMEROS

Palabras claves:

TGP-110



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"





Elaboración de un electrodo para oxígeno disuelto empleando materiales de bajo costo

López Hidalgo Angel Mario¹, Baeza Reyes José Alejandro², Tenorio López José Alfredo¹, Cuevas Díaz María del Carmen¹

¹ Laboratorio de investigación y Servicios Técnicos, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Campus Coatzacoalcos; loha_86@hotmail.com; ccuevas@uv.mx

² Laboratorio de Electroquímica Analítica Investigación y Enseñanza Experimental, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional; baeza@servidor.unam.mx

RESUMEN

Los electrodos tradicionalmente utilizados en investigación para medir la concentración de oxígeno disuelto utilizan como electrodo de trabajo platino, pero los costos de éste suelen ser elevados, por tal motivo se construyó un electrodo selectivo para oxígeno disuelto con membrana de tetrafluoroetileno, conocido como Teflón[®], utilizando como electrodo de trabajo carbón, grafito de la marca STAEDTLER[®] Mars[®] Carbon de 2.0 mm de diámetro. Para tal efecto se elaboró y calibró un MicroPolarógrafo de Mínima Instrumentación (MIMP); posteriormente se realizaron barridos catódicos con la finalidad de elaborar una curva de calibración para la medición oxígeno disuelto. La calibración del electrodo se realizó en un rango de concentración de 0.161 – 2.000 mmol O₂/l mostrando una relación lineal entre la reducción de la corriente del electrodo y la concentración de oxígeno disuelto; los barridos catódicos para la calibración se realizaron en un rango de variación de voltaje de 0 a -1050 ± 20 mV.

TGP-111



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



Polymeric nanofiber scaffolds; Characterization and Modeling

Ricardo Vera-Graziano^{1*}, Federico J. Sabina-Ciscar², Alfredo Maciel-Cerda¹, Francisco Sánchez Arevalo¹, Raúl Montiel-Campos³, Nikola Batina³, José M. Cornejo-Bravo⁴, Atlantida Raya-Rivera⁵, Edwin Y. Gómez-Pachón¹, Alida Ospina-Orejarena¹, Luis J. Villarreal-Gómez⁴, Selene Alcántara-Barrera¹, Lizeth Ávila Gutiérrez¹, Israel Morales-Reyes³

¹Instituto de Investigación en Materiales, UNAM, D.F., México, *graziano@unam.mx

²Instituto de Investigaciones en Matemáticas Aplicadas y en Sistemas, UNAM, D.F., México

³Universidad Autónoma Metropolitana-Iz, DF, México

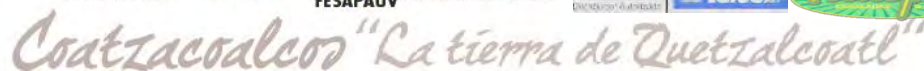
⁴Universidad de Baja California, Tijuana

⁵Hospital Infantil de México Federico Gómez, D.F.

Nanofiber scaffolds made by electrospinning present useful characteristics in the regeneration of tissues: physical properties; nanometric diameters; high surface/volume ratio close to those of living tissues; adhesion and growth of living cells. Several biocompatible polymers based on poly(lactic acid), poly(ϵ -caprolactone), poly(carbonate-urethane), and collagen are used as scaffolds for tissue engineering due to their physicochemical and biological properties as well as facility of processing. However, the fabrication conditions to make the scaffolds induce important changes in morphology, properties and performance. Characterization and properties of pure and functionalized PLLA, PLC, PCU, and collagen nanofiber scaffolds made by electrospinning are discussed here. The materials and products were analyzed by GPC, MALLS, FTIR, NMR, XRD, AFM, SEM, HRTEM, DSC and micro-mechanical tests. The nanofiber scaffolds may present a hierarchical structure (depending on composition and processing) thus affecting their properties and performance. The effect of main processing parameters, scaffold geometry and nanofibers orientation on both morphology and properties will be discussed. Asymptotic homogenization and differential replacement methods were used for modeling the elastic properties of the materials. The hierarchical microstructure of the nanofibers was included in order to predict the elastic properties. *In-vitro* and *in-vivo* biocompatibility of representative scaffolds are also discussed.

Keywords: nanofiber scaffolds, poly(l-lactic acid), polycaprolactone, polycarbonate-urethane, collagen, characterization

TGP-112





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Evaluación de la adsorción de Cu(II) con quitosano-poli(vinil alcohol) en flujo continuo a diferentes alturas de lecho

C. E. Rodríguez-Martínez¹, B. García-Gaitán^{1*}, J. L. García Rivas², R. E. Zavala-Arcel

¹ División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico S/N Fracc. La Virgen, Metepec, México, México. C.P. 52149.

² Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica del Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico S/N Fracc. La Virgen, Metepec, México, México. C.P. 52149.

beatrizggmx@yahoo.com

RESUMEN

La contaminación de agua por metales pesados, representa un riesgo para la salud de los seres vivos, los métodos convencionales para la remoción de metales se vuelven ineficientes a bajas concentraciones, de ahí la importancia de evaluar nuevas tecnologías para su remoción. El cobre es un metal pesado que a concentraciones elevadas tiene efectos tóxicos. El objetivo de este trabajo, fue evaluar la influencia de la altura de lecho sobre la adsorción de Cu(II) por esferas de hidrogel sintetizadas a base de quitosano y poli(vinil alcohol) (Q-EGDE-PVA), a condiciones dinámicas de flujo vertical ascendente, empleando para ello tres alturas de lecho 3, 6 y 12 cm, un pH de 5.5 y una concentración inicial de Cu(II) de 20 mg L⁻¹. Los resultados muestran que el porcentaje de adsorción de Cu(II) por las esferas de hidrogel Q-EGDE-PVA se encuentra en un intervalo de 28.5 a 35.0 % y que la altura de lecho influye sobre el proceso de adsorción de Cu(II) , lo cual se refleja en los porcentajes de adsorción obtenidos y en el comportamiento del pH en el efluente de la columna.

TGP-113



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Sorción de Cu(II) con un criogel de quitosano

A. J. Arcos-Arévalo¹, R. E. Zavala-Arcel^{1*}, P. Ávila-Pérez^{1,2}, B. García-Gaitán¹

¹ División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico S/N Fracc. La Virgen, Metepec, México, México. C.P. 52149.

² Gerencia de Ciencias Ambientales, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), Salazar, México, México.

rzavala@ittoluca.edu.mx, rosyel_depi@yahoo.com.mx

RESUMEN

El presente trabajo tuvo como objetivo estudiar criogeles de quitosano como sorbentes de iones de Cu(II) realizando un estudio cinético con los mismos.

Se utilizaron cuatro criogeles para este estudio, teniendo como diferencias entre sí el nivel de entrecruzamiento utilizado y la velocidad de inmersión con que se sintetizaron de acuerdo al método especificado por Arcos-Arévalo (2012). Los experimentos de sorción se realizaron a 30 °C. Estos consistieron en llevar a cabo cinéticas en donde se pudo determinar el tiempo en el que el proceso de sorción llegó al equilibrio, la capacidad máxima de sorción obtenida y cómo el porcentaje de entrecruzamiento y la velocidad de inmersión influyen en estos valores; así mismo los datos experimentales obtenidos se ajustaron a los modelos de Lagergren y Ho; con la finalidad de obtener una descripción del comportamiento del sistema de sorción, así como las etapas a través de las cuales se lleva a cabo la sorción.

TGP-114



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Remoción del colorante rojo no.2 en condiciones dinámicas mediante un biopolímero de quitosano-celulosa

L. M. Tapia-Guadarrama¹, B. García-Gaitán^{1*}, J. L. García Rivas², R. E. Zavala-Arce¹

¹ División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico S/N Fracc. La Virgen, Metepec, México, México. C.P. 52149.

² Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica del Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico S/N Fracc. La Virgen, Metepec, México, México. C.P. 52149.

beatrizggmx@yahoo.com

RESUMEN

El presente trabajo tuvo como objetivo estudiar la remoción del colorante azoico rojo No. 2 en solución acuosa mediante el biopolímero de quitosano-celulosa (Q-C) entrecruzado químicamente con etilenglicol diglicidil éter (EGDE) en condiciones dinámicas de flujo ascendente. Para lo cual se llevaron a cabo seis ciclos de adsorción/desorción en una columna empacada con esferas del biopolímero a temperatura ambiente, para la adsorción se empleó una concentración inicial del colorante de 100 mg/L y la columna se operó hasta su saturación, mientras que para la desorción se empleó una solución de hidróxido de sodio a pH básico, para toda la experimentación se empleó agua destilada y la cuantificación de la concentración del colorante se realizó mediante espectrofotometría UV-Vis. Los resultados obtenidos muestran que el biopolímero Q-C es capaz de remover el colorante azoico rojo No. 2 en solución acuosa en condiciones dinámicas, además de ser regenerado para emplearse en ciclos de adsorción/desorción.

TGP-115



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



Effect of extrusion-sonication on flame retardant polypropylene rheology

Guadalupe Sanchez-Olivares¹, Fausto Calderas², Antonio Sanchez-Solis², Luis Medina-Torres³, and Octavio Manero²

¹CIATEC, A.C., Omega 201, León, Gto. 37545. México. gsanchez@ciatec.mx

²Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM, Ciudad Universitaria, México D.F., 04510, México. faustocg@unam.mx, sanchez@unam.mx, manero@unam.mx

³Facultad de Química-UNAM, Ciudad Universitaria, México D.F., 04510, México. luismt@unam.mx

RESUMEN

In this work, the effect of on-line sonication applied directly in an extensional flow and extrusion conditions on a flame retardant system composed of polypropylene, non-halogenated additives and modified clay was studied in detail. Rheological and morphological properties of the composites provided information on the suitability of the new materials. From linear viscoelastic properties, the Han, Cole-Cole and van Gorp-Palmen diagrams characterized the systems. Two types of structures depending on the extrusion process were inferred from these diagrams. In fact, the ultrasound device generates a 3D highly interconnected structure similar to a co-continuous pattern observed in polymer blends. Scanning electron microscopy revealed the morphological features of the materials, confirming results from the rheological experiments. This improvement in the dispersion and distribution of the additives due to on-line sonication allowed reducing the additive content while achieving the optimum classification UL94-V0, an excellent result as compared to that reported for this system in the current literature.

TGP-118



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

MEMORIAS EN EXTENSO



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS

Extensómetro para tejidos biológicos



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Raúl Montiel¹, Erika Galicia.

¹Área de Polímeros, Depto. de Física, DCBI, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No.186, Col. Vicentina, Iztapalapa, D.F., 09340, México, D.F.

RESUMEN

Se presenta el diseño y la construcción de un Extensómetro para Material Biológico. Este prototipo cumple con varios requisitos importantes como la funcionalidad, versatilidad, las dimensiones y facilidad de operación. Estas características permiten el acoplamiento a un equipo de Dispersión de Rayos X a bajo Ángulo (SAXS) recientemente adquirido por la UAM-Iztapalapa. La instalación en dicho equipo, su tamaño pequeño, y su operación en medio de líquido fisiológico, permitirá simultáneamente el análisis *in situ* de la morfología, la estructura y las propiedades mecánicas de materiales biológicos, obteniéndose con ello una información valiosa sobre la relación estructura-propiedad. Se considera que con el diseño, la construcción y adaptación del Extensómetro al equipo SAXS, se obtendrán resultados importantes, con suficiente precisión y reproducibilidad, para el estudio y la investigación relacionados con la regeneración de tejidos vivos de órganos humanos, es decir, para el campo de la Ingeniería de Tejidos.

Introducción

Uno de los problemas en Ingeniería de Tejidos es la determinación de las propiedades mecánicas, y estructurales, tanto de andamios como de tejidos regenerados, en condiciones lo más parecido a el ambiente en vivo. Lo anterior consiste en la medición del tejido en un medio húmedo, temperatura, y condiciones ambientales similares a las que se encuentra en vivo. Esto representa un reto en cuanto a la instrumentación normalmente disponible, ya que se necesitaría una máquina de Análisis Termo-mecánico o una máquina tipo *Instron* que pudieran realizar las mediciones de las propiedades mecánicas en un medio de líquido Fisiológico similar al que se encuentra en condiciones de cultivo *in-vitro*. Pero además se requeriría las mediciones de estructura y morfología simultáneamente a la medición de las propiedades mecánicas de las muestras. Es decir se necesita un dispositivo capaz de medir simultáneamente el análisis *in situ*, la morfología, la estructura y las propiedades mecánicas de materiales biológicos. En la UAM-Iztapalapa, se diseñó y se está construyendo un extensómetro para tejidos biológicos, el cual se puede adaptar (sin modificar) a un equipo de Dispersión a Bajo Ángulo (SAXS). El extensómetro puede extender su utilidad hacia otro tipo de materiales que no requieran esfuerzos de extensión en exceso.



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

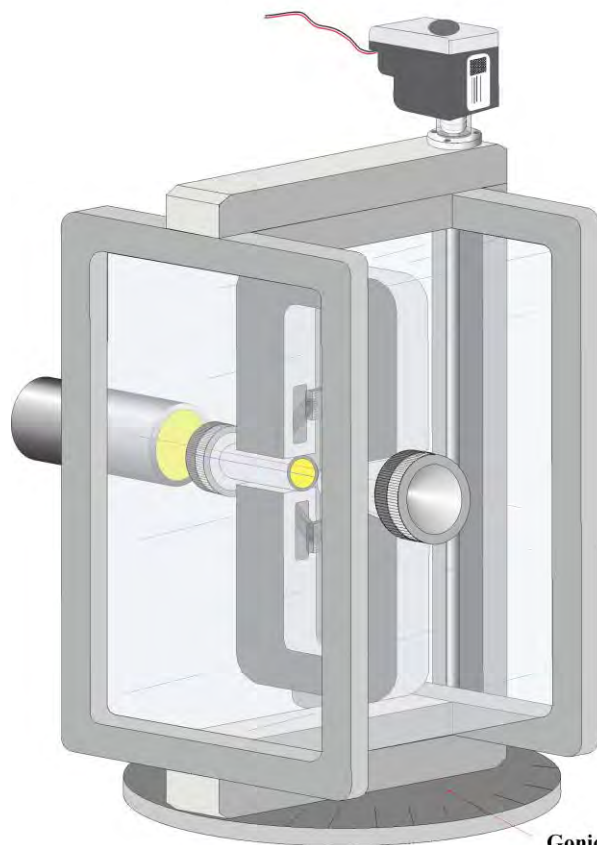




Descripción del extensómetro

El extensómetro básicamente consiste en un marco metálico que sostiene dos pinzas autoajustables para presionar (sin deslizamiento) el tejido que se va a analizar. Dichas pinzas localizadas en los extremos del marco metálica son accionadas por dos husillos o tornillos de cuerda fina, los cuales por medio de un servomotor proporciona un movimiento hacia arriba o hacia abajo en una forma controlada, aplicando a los tejidos un estiramiento (elongación) a esfuerzo constante o a velocidad de estiramiento constante. El par de pinzas y husillos se encuentran dentro de una caja de pastico de Acrílico la cual sirve para llenar de líquido y poder realizar el análisis en condiciones fisiológicas y de temperatura controlada. la **Figura 1**, muestra el extensómetro completo con las partes principales que lo integran.

EXTENSOMETRO ARMADO



Goniómetro
Figura 1



Como se mencionó anteriormente, la versatilidad de este aparato permite que el extensómetro se pueda adaptar a un equipo SAXS, para medir simultáneamente el cambio en la morfología y las propiedades mecánicas del tejido biológico *in-situ*. El equipo de dispersión a bajo Ángulo SAXS permite la adaptación del extensómetro sin afectar su alineación ni su operación, ya que el equipo de rayos x tiene una estación de muestras en donde las dimensiones del extensómetro permiten adaptarlo sin ninguna dificultad ni variación ni desalineación del haz incidente y dispersado de los rayos x. En la Figura 2, se muestra una foto de la estación de muestras del SAXS, la cual permite girar 180° y movimiento x-y-z para ubicar exactamente la muestra de tejido dentro del haz de rayos x. En dicha foto se indica con un trazo en líneas blancas el espacio donde se puede colocar el Extensómetro quitando el porta-muestras del SAXS.

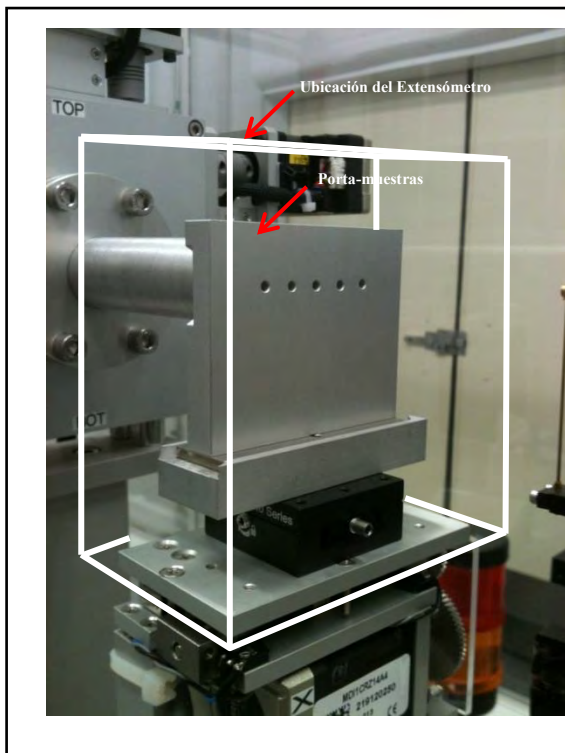


Figura 2

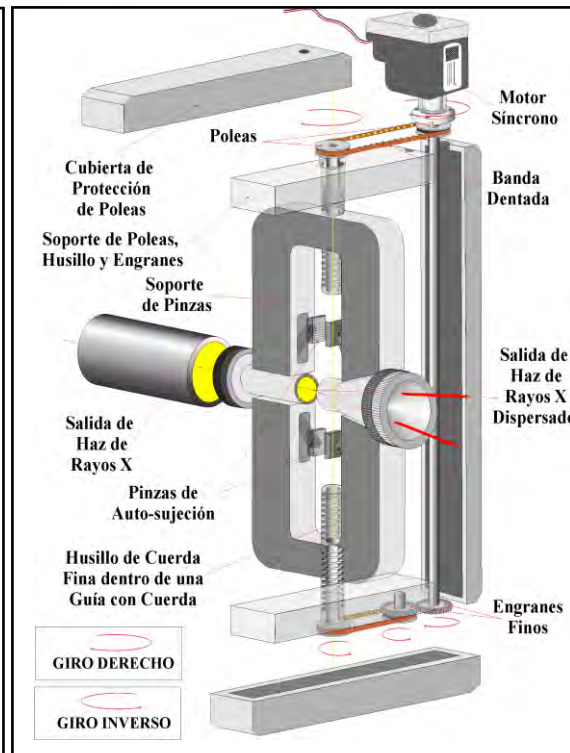


Figura 3





En la siguiente **Figura 3**, se presentan los detalles de las partes que conforman el Extensómetro, en esta figura, se puede observar como funcionarían los husillos para dar el movimiento de elongación de los tejidos, al mismo tiempo, se ve adaptación de una mirilla que sirve para ajustar al mínimo el espesor de líquido entre el haz que incide y la muestra. En el otro extremo, es decir en el del haz dispersado, existe otra mirilla similar ajustable, con el mismo propósito de reducir al mínimo la distancia entre la muestra y el sistema de captura de la radiación x dispersada. Lo anterior es para reducir la absorción de los rayos x por el agua del líquido fisiológico.

En la **Figura 4** y **Figura 5**, aparecen las dimensiones del sistema extensor, en vista de corte transversal, de las pinzas sujetadoras del tejido biológico, de su sistema de cierre y de las mirillas ajustables. Como puede observarse en la **Figura 5**, el sistema de cierre de las pinzas es automático, es decir tienen un pequeño resorte de acero inoxidable, el cual proporciona un apriete inicial a las pinzas, y estas a medida que el tejido se extiende, jalando hacia abajo a cada una de las muelas de las pinzas, estas se aprietan cada vez más según sea el esfuerzo aplicado al tejido biológico o a la muestra en análisis.

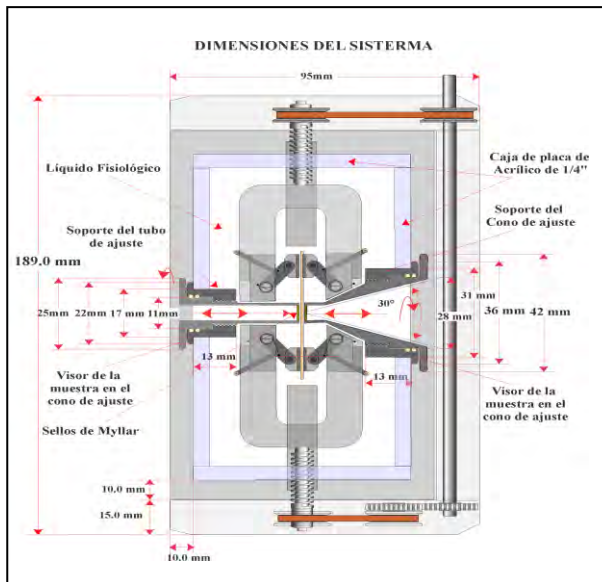


Figura 4

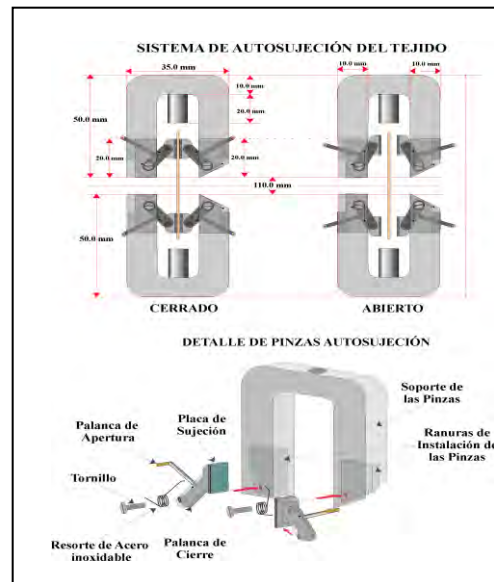


Figura 5





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Conclusiones

Consideramos que el diseño y la construcción del extensómetro que aquí se presenta es un dispositivo que será de gran utilidad para caracterizar tejidos biológicos proporcionando las relaciones **Estructura-Propiedad** de las muestras analizadas las cuales son de importancia vital para el estudio de materiales en general, y para la Ingeniería de Tejidos en particular.

Bibliografía

- [1.] Raúl Montiel. Notas y Apuntes en Reporte Interno. Departamento de Física, División C.B.I. UAM-Iztapalapa. 2012.
- [2.] M. D. Ridge and V. Wrigth, An Extensometer for Skin- Construction and Application. Med. & biol. Engng. Vol. 4 pp 533-542. Pergamon Press. 1966. Printed in Great Britain



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



Sistema de producción de electrohilado sin aguja

Raúl Montiel¹, Erika Galicia¹.

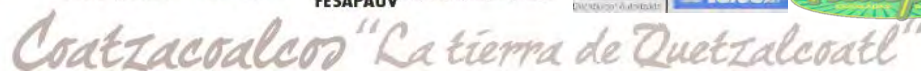
¹Área de Polímeros, Depto. de Física, DCBI, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No.186, Col. Vicentina, Iztapalapa, D.F., 09340, México, D.F.

RESUMEN

Se presenta el diseño y la construcción de un aparato de electro-hilado sin aguja, para fabricar andamios (“scaffolds”) en una forma más eficiente y homogénea. El dispositivo permite producir andamios de nano-fibras con diferentes direcciones de orientación y en 2 o 3 dimensiones. El aparato básicamente consiste en un cilindro rotatorio metálico parcialmente sumergido en una solución de polímero. El efecto de electro-hilado es decir las nano-fibras, se producen cuando al girar la parte sumergida del cilindro, arrastra una película de la solución adherida al cilindro, la cual por el efecto de la combinación de la fuerza centrífuga y un alto voltaje se separa del cilindro dividiéndose en múltiples filamentos los cuales se proyecta hacia un colector metálico formando no solo una nano-fibra sino una cantidad considerable de ellas. Este colector normalmente está conectado a una polaridad negativa o a tierra, respecto a la polaridad positiva del recipiente también metálico, que contiene la solución polimérica. El colector metálico puede tener forma plana o incluso puede ser otro cilindro giratorio, de orientación variable. El sistema no necesita ninguna bomba de inyección y por lo tanto tampoco múltiples agujas para producir un andamio de nano-fibras extenso.

Introducción

Recientemente, la técnica sin aguja ha surgido como un nuevo modo de Electro-hilado (“electrospinning”) la cual ha mostrado la capacidad para producir nano y micro fibras a gran escala. Por tal motivo, el Electro-hilado sin aguja juega un papel clave en panorama de la aplicación de las nano y microfibras. En este trabajo se presenta el diseño y la construcción de un prototipo que contiene los últimos avances en el desarrollo de las hiladores sin aguja y sus influencias sobre el proceso de Electro-hilado y la calidad de fibras y la su influencia sobre la productividad, de las fibras en áreas de aplicación muy importantes tales como la Ingeniería de Tejidos en la fabricación de Andamios para la regeneración de tejidos vivos, catálisis, liberadores de drogas, sensores, y recuperación de iones metálicos [1-3].





A pesar del enorme potencial de aplicación en varios campos de la investigación, las nano y micro fibras electro-hiladas no han sido lo suficientemente utilizadas en la práctica. La razón principal es que el Electro-hilado con aguja, tiene una tasa de producción de las fibras muy bajo, es decir por lo general de menor que **0.3 gr/hora** y puesto que para este tipo de Electro-hilado con aguja se genera normalmente un chorro cada vez, pues como resultado se obtiene una tasa de producción de fibra es mucho menor que el requisito para el uso comercial, comparado con la tasa de producción de la técnica sin aguja de **6.0 gr /h**. Se puede argumentar que una forma sencilla de aumentar la productividad en Electro-hilado, es para aumentar el número de boquillas con agujas, la configuración de este tipo de dispositivos llamados Electro-hilado de Aguja-Múltiples, tienen ciertas desventajas relacionadas con espacio de operación entre las boquillas y agujas, de tal manera que estos dispositivos, tiene que tener un espacio lo suficientemente grande para que se eviten las fuertes interferencias entre los dos chorros de solución adyacentes, además de que se requiere de un sistema de limpieza regular para cada aguja de las boquillas, de modo que no haya obstrucción éntrelos chorros de la solución durante la producción de fibra ver **Figura 1**.

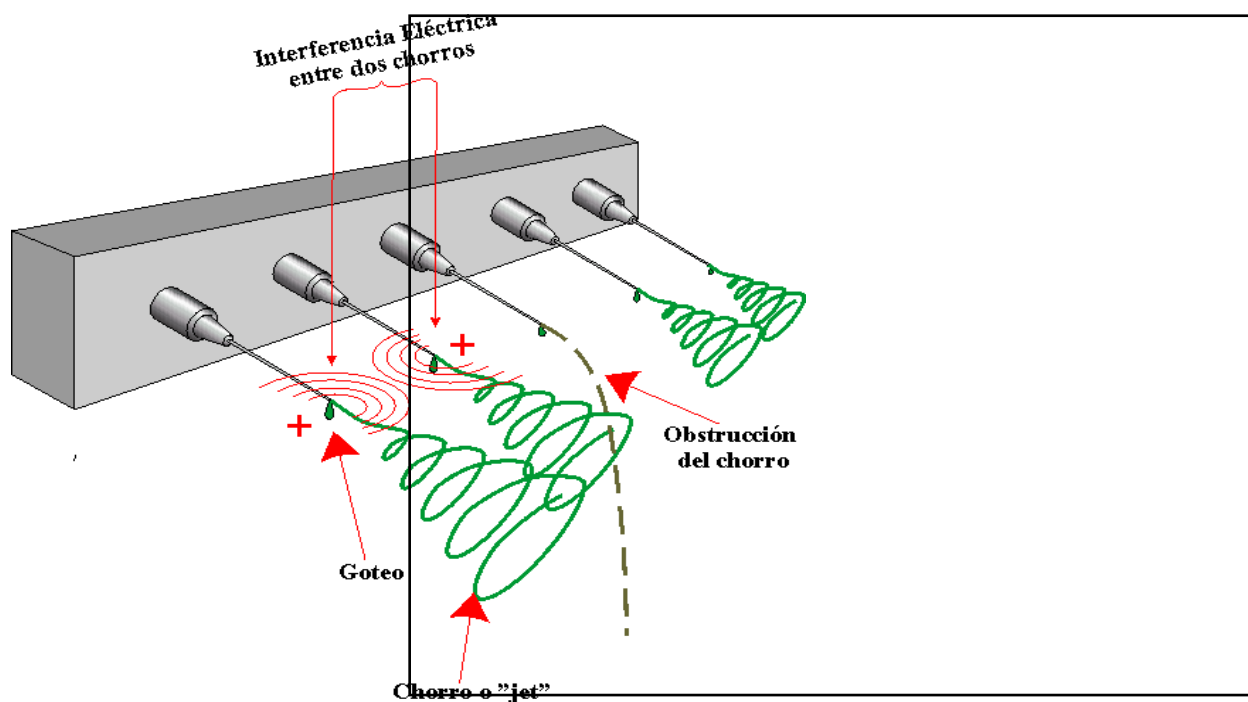


Figura 1, Mostrando el goteo de la solución e interferencia eléctrica entre los chorros del



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS COATZACOALCOS

Electro-hilado con agujas múltiples.

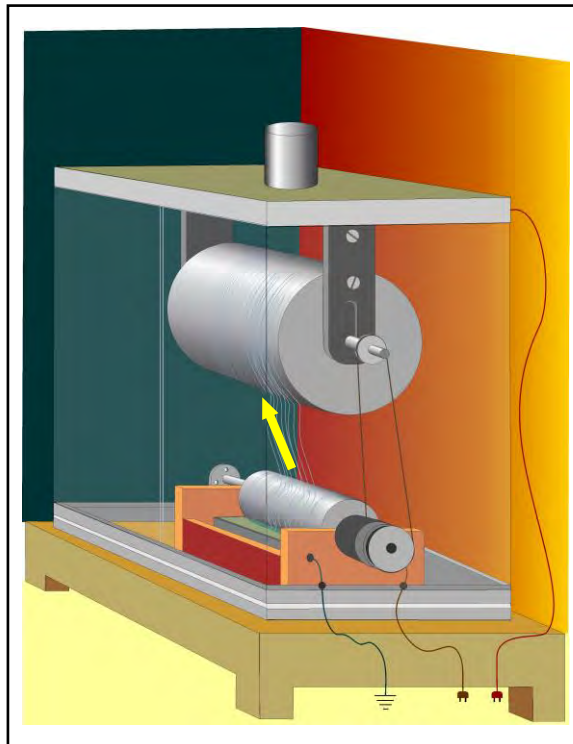


XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Descripción del Equipo

El proceso de Electro-hilado sin aguja, consiste en que un cilindro metálico giratorio, que apenas toca la superficie líquida de una solución de polímero, hace surgir de la superficie líquida numerosos chorros (“jets”) que se forman simultáneamente en la superficie del cilindro, los cuales por efecto del alto Voltaje existente entre el cilindro parcialmente sumergido conectado a polaridad (+), otro de mayor diámetro se proyectan hacia este cilindro mayor que sirve de colector puesto que está conectado a tierra. El Electro-hilado sin aguja, es un proceso auto-regulado, es por eso que, el hilado en su inicio, es difícil de controlar, pero después se obtiene una fibra de alta calidad y productividad. En la Figura 2 (a), se muestra en un dibujo, el aparato completo en donde se puede observar un cilindro de diámetro pequeño de metal, el cual se encuentra parcialmente sumergido en la solución de polímero para la producción de las nano y micro fibras.

(a)



(b)

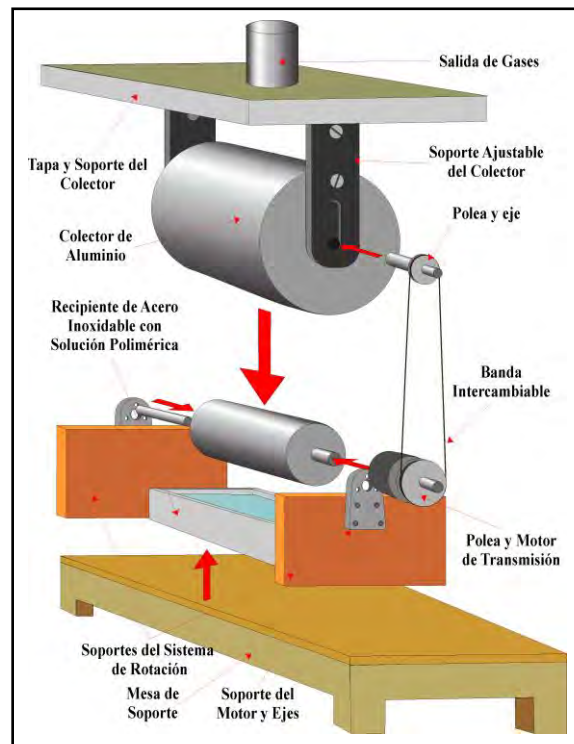




Figura 2, (a) Aparato de Electro-hilado sin aguja, **(b)** Explosivo de las sus partes principales del equipo.

En la figura anterior, se observa que del cilindro de menor diámetro (**positivo**), parcialmente sumergido en la solución, emergen fibras proyectándose hacia el cilindro de diámetro mayor (**tierra**), dichas fibras son atraídas por el efecto del alto voltaje, son colectadas sobre el cilindro por efecto de la rotación, evitando que gotas de la solución caigan sobre las mayas de fibra de alta calidad. En la siguiente **Figura 3**, se presenta las partes del aparato en un dibujo en corte, para ilustrar con mayor detalle su diseño, y en la **Figura 4**, aparecen las dimensiones de las partes de material aislante, del soporte del cilindro pequeño y del recipiente de acero inoxidable para la solución polimérica.

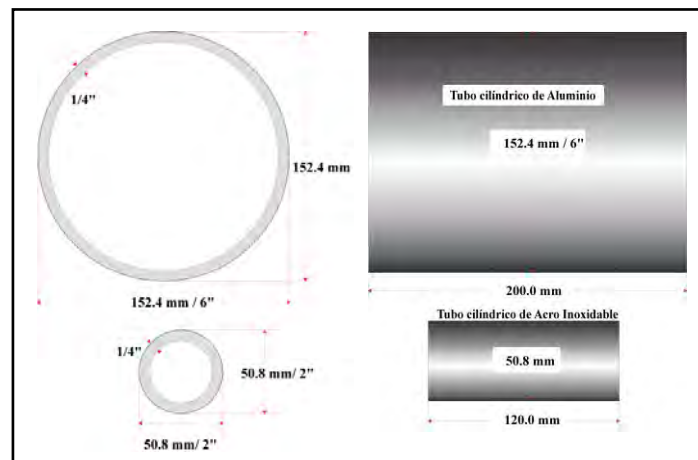


Figura 3, dibujos en corte lateral y de frente de los cilindros colector y emisor.



Figura 4, Dimensiones del soporte de los cilindros y del recipiente de acero inoxidable, para la solución polimérica.

Conclusiones

El Electro-hilado sin aguja, está todavía en su etapa de desarrollo. Su estudio e investigación una tarea pendiente, ya que en la producción de nano y micro fibras la fabricación de fibras bicomponentes, el control de la morfología de las fibras y el uso de diversos polímeros, solventes y parámetros del proceso, representan un campo muy poco explorado, requiriéndose de una investigación más profunda y detallada. Consideramos por lo tanto que el diseño y construcción de este prototipo de Electro-hilado sin aguja, permitirá realizar tales estudios lo cual contribuirá al desarrollo de esta tecnología para la fabricación de nano y micro fibras de alta calidad, con bajo costo y a una gran escala y en un futuro no muy lejano.



Referencias

- [1.] K. Saeed, S. Haider, T.-J. Oh, and S.-Y. Park, "Preparation of amidoxime-modified polyacrylonitrile (PAN-oxime) nanofibers and their applications to metal ions adsorption," *Journal of Membrane Science*, vol. 322, no. 2, pp. 400–405, 2008.
- [2.] J. Fang, H. Niu, T. Lin, and X. Wang, "Applications of electrospun nanofibers," *Chinese Science Bulletin*, vol. 53, no. 15, pp. 2265–2286, 2008.
- [3.] X. Lu, C. Wang, and Y. Wei, "One-dimensional composite nanomaterials: synthesis by electrospinning and their applications," *Small*, vol. 5, no. 21, pp. 2349–2370, 2009.



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



Inmovilización de las proteínas albúmina y agrecano sobre superficies poliméricas obtenidas por plasma.

B. Cruz-López¹, J. Morales-Corona^{2*}, R. Olayo²

¹Departamento de Química, ²Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, Apdo. Postal 55-534, Iztapalapa, México, D. F. jmor@xanum.uam.mx

RESUMEN

En este trabajo se realizó la inmovilización de las proteínas albúmina de suero fetal bovino (AB) y agrecano de cartílago bovino (AG), sobre superficies poliméricas obtenidas por la técnica de polimerización por plasma. Se depositó una película delgada de Polipirrol (PPy), Polianilina (PAn), Polialilamina (PAlly) y Polipirrol dopado con Iodo (PPy/I) sobre cubreobjetos de vidrio (Corning, 22mmX22mm) las condiciones de operación del reactor de plasma fue una potencia de 30W, una radiofrecuencia de 13.56MHz y tiempo total de síntesis de 30 minutos para PPy, PAn y PAlly, y de 20W con tiempo total de 1 hora para PPy/I. Se presenta la caracterización del material polimérico por medio de; espectroscopia de infrarrojo de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), ángulo de contacto y microscopía electrónica de barrido (SEM). La proteína se inmovilizó por inmersión de los sustratos recubiertos con el material polimérico en una solución de proteína, posteriormente se enjuagaron con agua destilada, se dejaron secar a temperatura ambiente en un desecador a vacío. La inmovilización de las proteínas se determinó por medio de FTIR-ATR y la energía superficial se estudio por medio del ángulo de contacto.

Introducción

La técnica de polimerización por plasma permite sintetizar polímeros con grupos funcionales (grupo amina) en la superficie del mismo. Logrando la modificación de las propiedades químicas y físicas de las diferentes superficies, este tipo de superficies funcionalizadas tiene un amplio campo de aplicación en el área de biomateriales.

Una de las estrategias que ha propuesto la ingeniería de tejidos para poder diseñar órganos artificiales es mimetizar las matrices extracelulares, MEC. Algunos de los componentes de las MEC son fibras de colágeno de diferentes tipos, factores de crecimiento, fibronectina, y diferentes tipos de proteínas. En este trabajo se busca inmovilizar diferentes tipos de proteínas sobre superficies de polímeros sintetizados por plasma para ayudar a mimetizar las MEC. Este tipo de recubrimientos superficial ha mostrado que tiene una mayor influencia en la proliferación, anclaje y diferenciación de las células buscando que puedan trabajar in vivo manteniendo su funcionalidad. [1, 2,5-8]





Siguiendo esta tendencia se depositó una película delgada de material polimérico con una carga superficial activa positiva en un sustrato de vidrio (cubreobjetos), debido a los grupos funcionales del polímero (grupos amina) y por medio de estos se logró la inmovilización de proteínas con una carga eléctrica opuesta, promoviendo la interacción electrostática entre las cargas del material polimérico y la proteína (adsorción física) [3, 5-8].

Experimental

Polimerización por plasma.

En el trabajo se utilizó un reactor de plasma, construido completamente de acero inoxidable, el cual cuenta con cuatro mirillas y dos electrodos. La primera mirilla nos ayuda a monitorear el depósito de la película delgada y las demás permiten acoplarle instrumentos de diagnóstico del plasma a las condiciones deseadas. Los electrodos son dos discos de acero inoxidable, de 20 cm de diámetro y el electrodo superior es el electrodo activo, se puede desplazar para controlar la distancia de separación entre electrodos, está aislado por un mecanismo de teflón del resto del reactor para prevenir choques eléctricos. El electrodo inferior está aterrizado junto con el cuerpo del reactor y sobre él se acomodan los sustratos a los cuales se les va a depositar una película delgada. Las películas que se sintetizaron fueron Polipirrol (PPy), Polianilina (PAN) y Polialilamina (PALLY) y Polipirrol dopado con Iodo (PPy/I) sobre cubreobjetos de vidrio (Corning de 22mm x 22mm). La separación entre electrodos fue de 1cm y las condiciones de síntesis para estos materiales fue de 30W, 30 minutos, utilizando una radiofrecuencia de 13.56 MHz para cada síntesis de cada una de ellas.

Inmovilización de proteínas.

Para llevar a cabo la inmovilización de las proteínas albúmina (AB) y agregano de cartílago bovino (AG) por medio de adsorción física, se realizó la inmersión de los sustratos con el material polimérico en una solución de proteína. En el caso de AB se hace una solución a razón de 1 mg/ml de proteína con solución amortiguadora de fosfatos (PBS). Para preparar 10ml de solución, se pesan 10mg de AB y después se le agregan 10ml de PBS, quedando el pH en 7.4, posteriormente cada sustrato, se coloca en cajas de Petri y se le agregaron 2ml de solución con la proteína. Se dejan sumergidos 24 horas, se retiran de la solución y se lavan con agua destilada, secándolos a temperatura ambiente, en un desecador a vacío por 24 horas. Para el agregano, se preparó una solución de 1mg de AG en un volumen de 25 ml, obteniendo así una concentración de 40 µg/ml, se utilizó 1 ml de la solución para cubrir el cubreobjetos durante de 24 horas a temperatura ambiente, luego se retiró el sobrante de solución de la muestra y se enjuagó con agua destilada, se dejó secar a temperatura ambiente 24 horas y posteriormente se guardaron en un desecador a vacío.

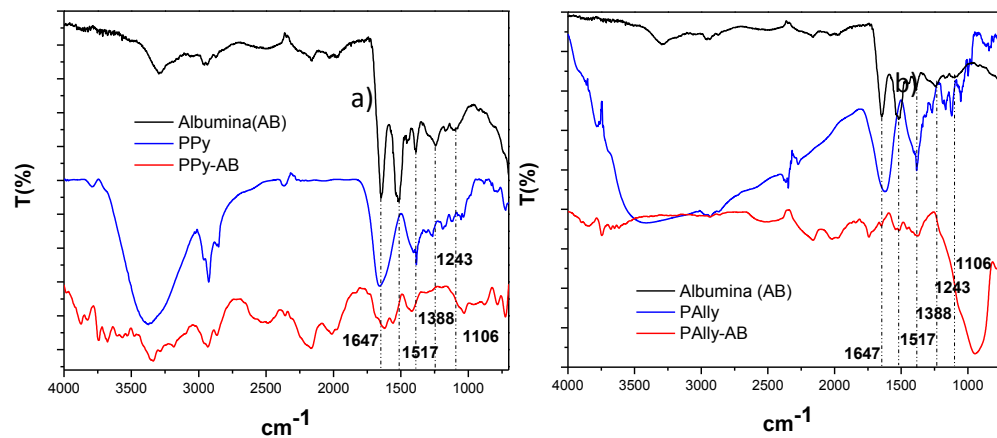




Resultados y Discusión Espectroscopia de FTIR-ATR

En la Figura 1 se puede apreciar los espectros de FTIR-ATR de los polímeros sin y con la proteína. El espectro de la albumina bovina presenta las siguientes bandas. En 3296 cm^{-1} se muestra la vibración de estiramiento del enlace N-H como parte del grupo amida II, en 3062 cm^{-1} y 2936 cm^{-1} las bandas corresponden a las vibraciones del estiramiento anti-simétrico y simétrico de los carbonos alifáticos ($-\text{CH}_2$). En 1647 cm^{-1} se identifica la banda correspondiente a la Amida I, vibración de estiramiento del enlace C=O del grupo amida. La Amida II se localiza también en 1517 cm^{-1} mostrando la vibración de deformación del enlace C-N-H. La banda denominada Amida III está localizada a 1243 cm^{-1} y corresponde a la vibración de deformación del enlace C-N-H. Las bandas de vibración de los puentes disulfuro característicos de la AB se encuentran 1388 cm^{-1} y corresponden a los enlaces S-O ; $-\text{SO}_2\text{N}'$; $-\text{CS-N-H}$. En 1106 cm^{-1} se encuentran las vibraciones correspondientes a los enlaces $\text{S} = \text{C}'$; $-\text{SO}_2\text{N}'$; SO y al enlace $-\text{CS-N-H}$.

El espectro de PPy-AB (Figura 2a) muestra picos que corresponden a ambos materiales. En 1621 cm^{-1} se muestra la absorción de la amida I mientras que en 1559 cm^{-1} se encuentran las vibraciones de la amida II,



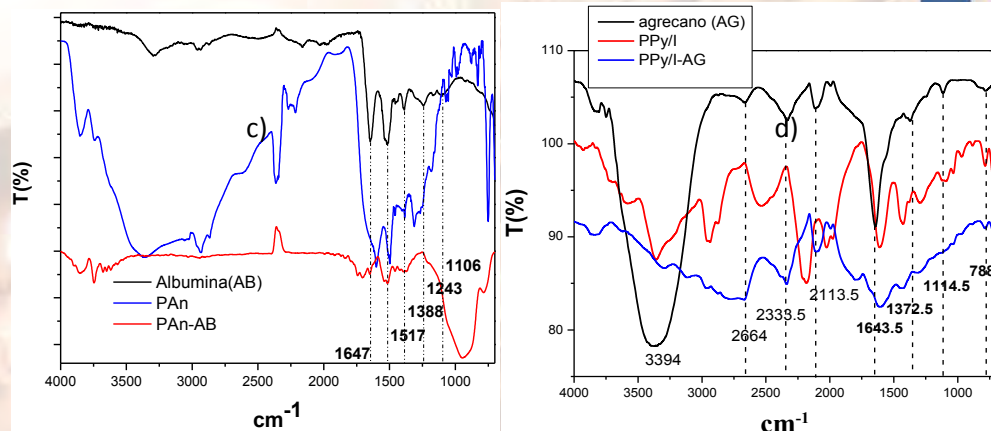


Figura 2. Espectros FTIR-ATR de a) AB, PPy y PPy-AB, b) AB, PAlly y PAlly-AB, c) AB, PAn y PAn-AB y d) AG, PPy/I y PPy/I-AG.

en 1419 cm^{-1} se puede observar las vibraciones del azufre lo que confirma la inmovilización de la proteína sobre el Polipirrol. En 2b se presenta el espectro PAlly-AB, se identifican picos que coinciden en 1649 y 1542 cm^{-1} se encuentran las vibraciones de la amida II, en 1387 cm^{-1} se presentan las vibraciones de los enlaces correspondientes al azufre lo que confirma la inmovilización de la proteína sobre la polialilamina. El espectro de FT-IR de AB en la PAn (Figura 2c) se muestra en pico de 1649 cm^{-1} que corresponde a la absorción de la amida I, mientras que en 1517 cm^{-1} se encuentran las vibraciones de la amida II, en 1396 cm^{-1} podemos encontrar las vibraciones de los enlaces del azufre lo que confirma la inmovilización de la proteína sobre la Polianilina.

En el espectro de la Figura 2d, se observan los picos característicos del agrecano. En 1643 cm^{-1} se muestra el estiramiento de la amida I. En 1372 cm^{-1} están presentes los estiramientos de los sulfatos. En 1114 cm^{-1} está el ion sulfato (SO_4)⁻ y en 788 cm^{-1} están los enlaces de SH, $\text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2$, lo que corrobora la presencia de sulfatos en la solución. El espectro de PPy/I-AG mantiene los mismos picos característicos del AG, principalmente en 1385 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones del sulfato. [9]

Angulo de Contacto.

En la Tabla 1 se muestra el ángulo de contacto para los diferentes polímeros y con distintas proteínas inmovilizadas en ellas. Se observa que el ángulo de contacto del polipirrol dopado con Iodo es el que tiene mayor valor, lo cual revela que la superficie es más hidrofóbica que las demás, aunque con el AG inmovilizado, el ángulo de contacto aumenta a 120° . La Polialilamina tiene una superficie más hidrofóbica a comparación de los otros dos materiales, sin embargo cuando les inmovilizamos a la AB, la superficie con mayor ángulo de contacto es el Polipirrol, luego la Polianilina y por último la Polialilamina. En este caso notamos quien tiene un mayor cambio en la superficie al inmovilizar la proteína es el PPy/I-AG, al tener una mayor

interacción con la superficie y crear o mejorar la carga superficial con su presencia en el material.



Tabla 1. Comportamiento del ángulo de contacto para los diferentes polímeros.

	Polímero Angulo de contacto, $\Theta \pm 1^\circ$	Polímero-AB de Angulo de contacto, $\Theta \pm 1^\circ$
Polialilamina	25°	68°
Polianilina	70°	76°
Polipirrol	62°	79°

Conclusiones

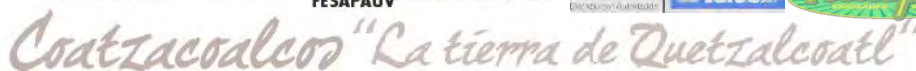
Se sintetizaron películas delgadas de PPy, PAN y PAlly sobre cubreobjetos de vidrio y se inmovilizó en ellas la proteína de albúmina de suero fetal bovino (AB). Los espectros de FTIR-ATR muestran que la AB se puede inmovilizar sobre las tres superficies poliméricas. El agregado de cartílago bovino (AG) es inmovilizado sobre la película de PPy/I. La inmovilización de estas proteínas permitirá aplicar este tipo de materiales en Ingeniería de Tejidos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al ICyT-DF a través del proyecto PICSA11-14/2011 y al CONACyT a través del proyecto 155239 por el apoyo parcial para la realización de este trabajo.

Referencias

- [1] Ferencz S. Denes, Sorin Manolache, **Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science**, *Prog. Polym. Sci.* 2004; 29; 815–885.
- [2] Zhihong Zhang, Geboren in HeNan. **Surface Modification by Plasma Polymerization and Application of Plasma Polymers as Biomaterials**. Doctoral thesis, China, 2003.
- [3] López-Aldrete A., Hernández-Salinas A. E., Alvarado Estrada K.N., Morales Corona J., Terán Figueroa Y., Pérez E. **Superficies biomiméticas: efectos del agente osteoinductor**
- [4] Cruz G.; Morales J.; Olayo R. **Thin Solid Films**, 342, 119-126, 1999
- [5] Olayo R.; Ríos C.; Salgado-Ceballos H.; Cruz G. J.; Morales J.; Olayo M. G.; Alvarez A. L.; Lozano R.; Morales J. C.; Diaz-Ruiz A. **Journal of Materials Science-Materials in Medicine** 19(2): 817-826, 2008
- [6] J. Morales Corona, Elizabeth Pérez Tejada, R. Montiel Campos, H. Vázquez Torres, R. Olayo, L. E. Gómez Quiróz, M.C. Gutiérrez Ruiz, M. G. Olayo González, G. J. Cruz Cruz. **La Física Biológica en México: Temas Selectos 2**, Leopoldo García-Colín, Leonardo Dagdug, Michel Picquart, Edgar Vázquez, Eds. Cap. 8, 195-205. Editado por el Colegio Nacional, 2008.



- [7] Olayo MG.; Cruz, GJ, Lopez.; S, Morales J.; Olayo R.; **Journal of The Mexican Chemical Society** 54, 1, 18-23, 2010.
- [8] Cruz G.; Morales J.; Castillo-Ortega M. M.; and Olayo R. **Synthetic Metals**. 88, 213-218 (1997).
- [9] Camacho P. Nancy; West Paul; Torzilli Peter A.; Mendelsohn Richard. **Biopolymers (Biospectroscopy)**, Vol.62, 1-8 (2001)



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Estudio del efecto de la orientación sobre la morfología de nanofibras de plla: dispersión de rayos-x a bajo ángulo (saxs)

Raúl Montiel¹, Olayo Roberto¹, Juan Morales¹.

¹Área de Polímeros, Depto. de Física, DCBI, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No.186, Col. Vicentina, Iztapalapa, D.F., 09340, México, D.F.

RESUMEN

Se presenta el estudio del cambio en la morfología de nano-fibras de PLLA, por el efecto de la orientación inducida por la velocidad del colector cilíndrico. Dicho estudio se realiza por medio de Dispersión de Rayos X a Bajo Ángulo (SAXS). Las nano-fibras de PLLA son usadas en Ingeniería de Tejidos para la potencial regeneración de órganos vivos. En la regeneración de la matriz extracelular, la caracterización de la morfología de las nano-fibras es importante porque la viabilidad, fijación y proliferación celular está fuertemente vinculada al diseño de la estructura de soporte de las células o andamio. La porosidad y el diámetro de las nano-fibras condicionan la fluidez de los nutrientes y la comunicación celular. Las características de soporte celular de los andamios, es decir las propiedades mecánicas de estos, se relacionan a las dimensiones y forma de la morfología molecular interna de las propias nano-fibras. En este estudio se analiza el cambio morfológico molecular interno en relación a la orientación y tensión producido por un colector cilíndrico a diferentes velocidades de rotación, en el proceso de Electro-hilado.

Introducción

Dada su clasificación como polímero biodegradable y biocompatible y bioabsorbible, el uso en Ingeniería Tejidos, del Poli (Ácido láctico) (PLA) ha sido ampliamente usado para la regeneración de tejidos vivos. Dicha regeneración ha sido a base de la fabricación por medio de electro-hilado, de andamios de fibras de PLA, con dimensiones de sus diámetros en la escala: nano y micro. Se han realizado diversos estudios [1-3] de los parámetros y condiciones del proceso de electro-hilado tales como Voltaje, Distancia entre los electrodos (ánodo y cátodo) así como también de las condiciones ambientales dentro de la caja de electro-hilado, el peso



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



molecular del polímero o copolímero, la viscosidad de la solución para hacer el electro-hilado, etc.

Los andamios de fibras de PLA, tienen un uso muy amplio en la fabricación de andamios para la regeneración de diversos tejidos duros y blandos tales como hueso, dientes, cartílago, riñón, hígado, páncreas, venas y aortas, es por eso que los estudios de las nano y micro fibras es un aspecto muy importante ya que de la caracterización de las fibras de PLA o de su mezcla con otros polímeros, depende tanto la fabricación de los andamios como la viabilidad de los mismos para la regeneración de los tejidos vivos. La caracterización de las fibras y los andamios que con ellas se fabrican, consideran la determinación de su diámetro (en nanómetros y micras), sus propiedades mecánicas, su cristalinidad y su morfología.

Estas dos últimas características, resulta de gran importancia ya que de ellas depende la viabilidad de las fibras y los andamios en la reconstrucción y regeneración de algunos factores indispensables para la fijación de células madres, la adhesión celular, difusión y la movilidad e interconexión de las células del tejido que se encuentran en crecimiento. En partículas, la morfología de las fibras es uno de los factores que influyen fuertemente en los factores indispensables para la viabilidad de los andamios. En la escala de los nanómetros el PLA virgen, es decir el Polímero sin Electro-hilar tiene una superestructura Laminar (“**Lamellar**”). Dicha superestructura fue determinada por análisis de Dispersión de Rayos X a bajo Ángulo o por sus siglas en Inglés SAXS (Small Angle X ray Scattering), comprobada por la función de correlación $\chi(r)$ la cual contiene toda la información de una estructura laminar apiladas. El efecto eléctrico producido por el alto voltaje sobre la solución viscosa del PLA, sujeta al proceso de electro-hilado y la velocidad del colector cilíndrico, induce un estiramiento (“**streching**”) a las fibras de PLA orientando su morfología hacia la superestructura laminar completamente orientada en función de las revoluciones por minuto del colector cilíndrico **rpm**. En este trabajo se presenta el efecto de la velocidad del colector cilíndrico, sobre la superestructura laminar del PLA.

En la **Figura 1** se muestran los Patrones de dispersión SAXS de tres muestras sujetas a una máxima, una media y una mínima velocidad del colector.

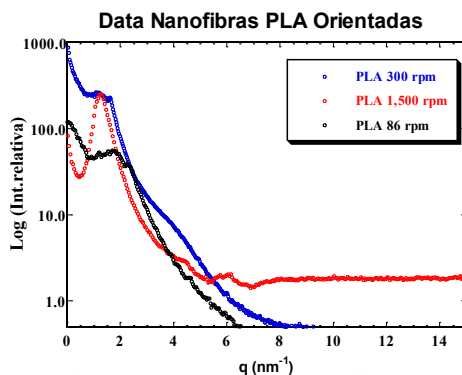


Figura 1, variación del espectro de dispersión SAXS con respecto a la velocidad del colector.

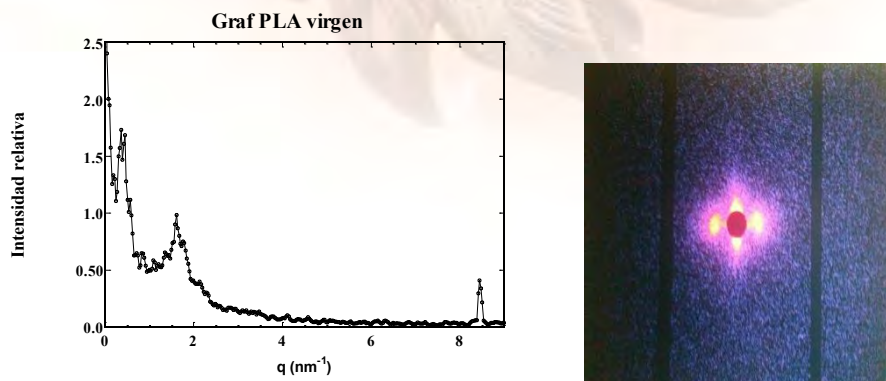


Figura 2, Espectro SAXS del PLA Virgen.

En la **Figura 2**, se muestra el espectro **SAXS** de la muestra de PLA virgen, el PLA materia prima tal y como se recibe del fabricante (PLA, Código: 3551 D, Lote: ZC2428B113), sin manipular de alguna manera (estirar, calentar, enfriar, etc.). Como se puede apreciar, es totalmente diferente a los de la Figura 1, incluso al de velocidad mínima, además de que tiene picos de cristalinidad en la zona de **WAXS**. En la **Figura 3** se muestra los espectros SAXS en 2D de PLA sujeto a estiramientos isotérmicos, obtenidos por otros autores [4,5]. En la siguiente **Figura 4**, se presentan los espectros integrados SAXS en 1D de la muestra PLA colectada a **1,500 rpm**, en las posiciones horizontal y vertical y sus correspondientes espectros SAXS en 2D en las cuales se observa el patrón característico de una muestra totalmente anisotrópica orientada.

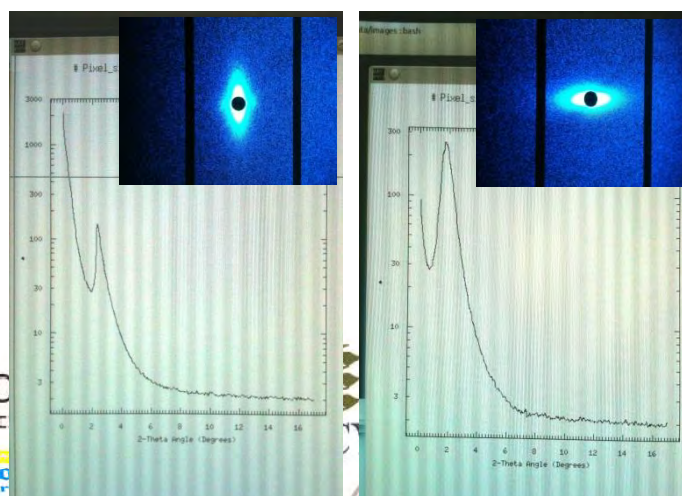




Figura 4, Espectros 1D integrados SAXS del PLA colectado a 1,500 rpm y sus respectivas imágenes en 2D.

En primera instancia se podría decir, que los anteriores espectros no corresponden más a las morfologías laminares mostradas en la **Figura 2**. Sin embargo lo que ha sucedido internamente dentro de la muestra, es que por efecto de la velocidad del colector las fibras de PLA han sido sujetas a un estiramiento en la dirección del eje de la fibra. En la **Figura 5**, se expresa mediante un esquema el proceso de alineación de las superestructuras laminares en el sentido de estiramiento, es decir en el sentido de enrollado en el cilindro colector.

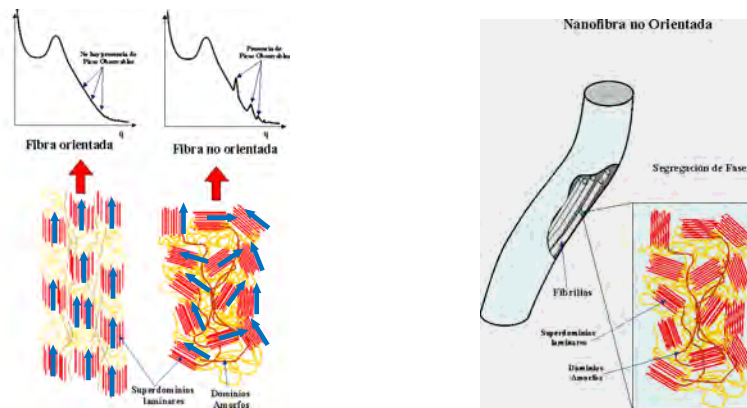


Figura 5, Enmascaramiento aparente de la Morfología Laminar

Lo que la **Figura 5**, intenta representar, es que a pesar de que el espectro SAXS, no representa la morfología laminar acostumbrada, esta persiste solo que en una orientación totalmente definida por el sentido del estiramiento, es decir solo se observa el pico correspondiente al espaciado interlaminar preponderante L el cual representa principalmente la distancia entre apilamientos laminares, perpendicular a la dirección de estiramiento [6]. En la siguiente Figura 6, se muestra el ajuste de curvas normales con diferente σ (gaussianas) normalizadas, para encontrar con

mayor exactitud los centros de gravedad de los picos en las espectros SAXS, para determinar su posición en q (nm^{-1}) de los picos o máximos detectados.

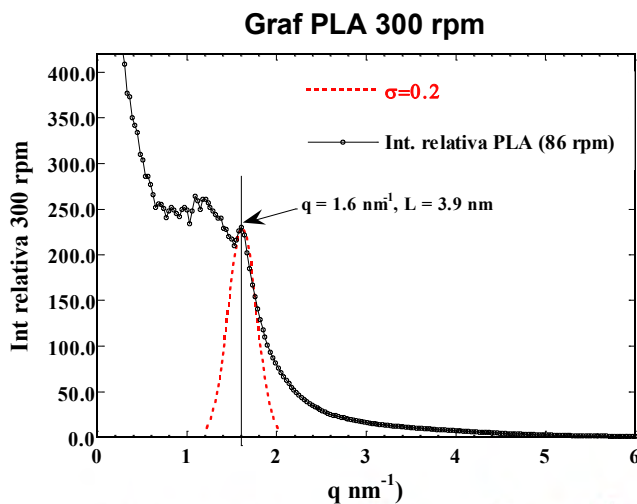
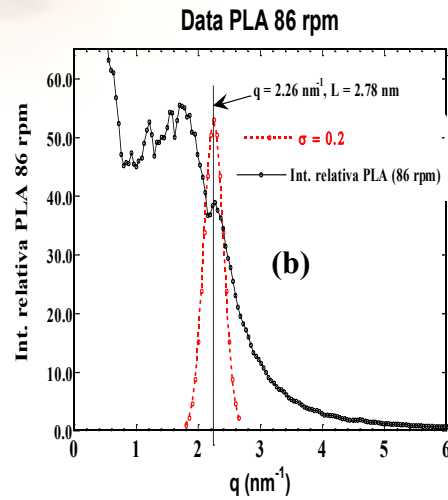
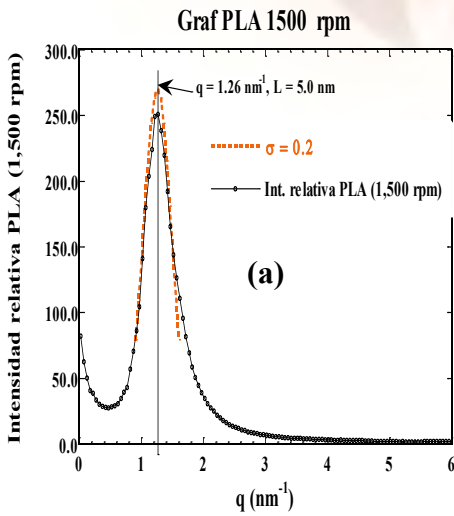




Figura 6, Se muestran las posiciones q de los máximos de los picos de las distancias interlaminares (L) de PLA a (a) 1500, (b) 300, y (c) 86 rpm. Finalmente se graficó el cambio del de dicho espaciamento en función del Logaritmo de la velocidad angular (\square) del colector cilíndrico. Ver **Figura 7.**

Conclusiones

El comportamiento de la deformación nos indica que interviene además un efecto térmico que contribuye a medida que la deformación se incrementa, de una forma tal que se acelera la alineación de las superestructuras laminares, en el sentido del estiramiento.

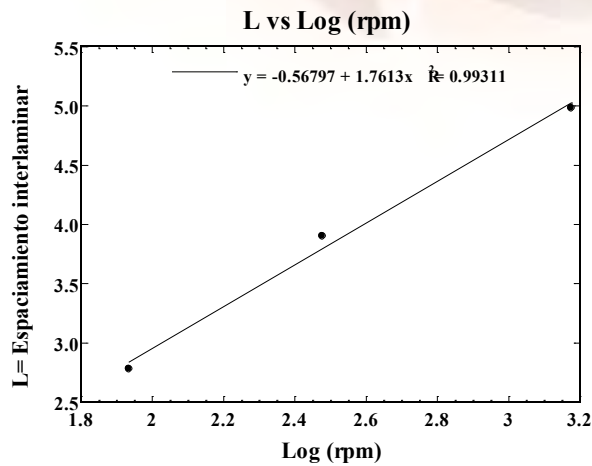
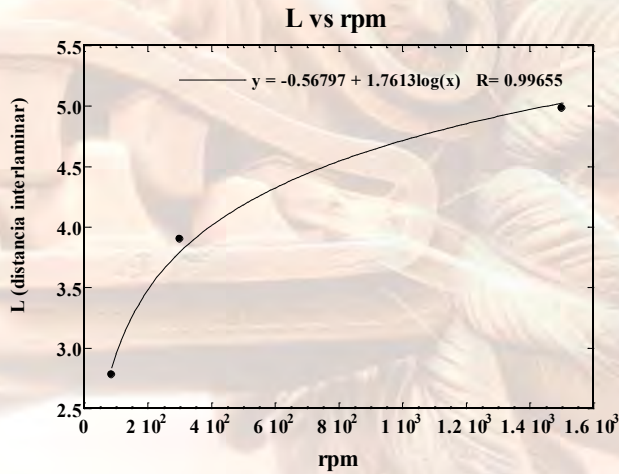


Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coahuila de Zaragoza "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



Referencias

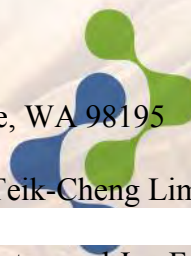
- [1.] Nandana Bhardwaj, Subhas C. Kundu, Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique *Biotechnology Advances* 28 (2010) 325–347
- [2.] Dan Li, Jesse T. McCann, and , Younan Xia, Uniaxial Alignment of Electrospun Nanofibers



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS

Department of Chemistry, University of Washington, Seattle, WA 98195



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO

SPM 2013

6 AL 9 DE NOVIEMBRE

- [3.] Seeram Ramakrishna, Kazutoshi Fujihara, Wee-Eong Teo, Teik-Cheng Lim & Zuwei Ma
Capítulo de libro National University of Singapore, 2009
- [4.] Liangbin Li,* Zhiyuan Zhong, Wim H. de Jeu, Pieter J. Dijkstra, and Jan Feijen, Crystal Structure and Morphology of Poly(L-lactide-b-D-lactide) Diblock Copolymers, *Macromolecules* 2004, 37, 8641-8646

Diseño y construcción de un dispositivo versátil para la caracterización y/o estímulo de biomateriales y tejidos.

Xinah Herón Gutiérrez García¹, Roberto Olayo González²

¹Departamento de Ingeniería Eléctrica, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, Apdo. Postal 55-534, Iztapalapa, México, D.F.



Coahuila de Zaragoza "La tierra de Quetzalcoatl"

²Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, Apdo. Postal 55-534, Iztapalapa, México, D.F.
oagr@xanum.uam.mx



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

RESUMEN

Las pruebas biomecánicas son una parte importante de la caracterización tanto de biomateriales como de diferentes tejidos, esto puede identificar patologías o establecer la calidad de un tejido generado por Ingeniería de Tejidos. El contar con pruebas de tensión, compresión, y dinámicas, permite probar los materiales que se van a usar como andamios y además, seguir la evolución de los tejidos prueba. Otra posibilidad es la de someter a estímulos mecánicos al tejido durante su crecimiento para mejorar su desempeño.

El presente trabajo discute un equipo de pruebas mecánicas construido para trabajar con andamios y tejidos. El prototipo está constituido con el sistema arduino, lo que permite incorporar una gran variedad de sensores electrónicos, de igual forma se le puede dar la capacidad de afectar el progreso del experimento incorporando dispositivos como luces, motores, actuadores, entre otros. El dispositivo incorpora un actuador con capacidad mecánica de 70lbs, velocidad hasta de 369 mm/min y resolución de 1.375 μ m. Cuenta con un microscopio digital el cual es controlado por la interface de usuario y que sincroniza la toma de imágenes o video, una celda de carga con capacidad de 445N (100lb) de tensión y presión.

Se presentan pruebas mecánicas hechas con el prototipo de andamios electrohilados de poliácido láctico y policaprolactona, así como el programa que maneja el equipo y su despliegue de datos.

Introducción

La utilización de biomateriales poliméricos para fabricar andamios electrohilados de ácido poliláctico, PLA, es una práctica común que tienen aplicaciones en el campo de la Ingeniería de Tejidos. Cuando este material se recubren de polipirrol sintetizado por plasma aumenta su capacidad para permitir el anclaje, diferenciación y proliferación de diferentes tipos de células [1,2,3]. El andamio polimérico debe tener las propiedades mecánicas suficientes para proporcionar un soporte que permita el desarrollo de las células. En este trabajo se presenta el diseño y fabricación de un prototipo de pruebas mecánicas para este tipo de materiales.

Experimental

Diseño y construcción del equipo pruebas mecánicas

El diseño del prototipo de pruebas mecánicas se muestra en la Fig. 1 (a) y en la Fig. 1 (b) se muestra el prototipo ya construido completamente en la UAM-I. Este prototipo es un dispositivo versátil para la caracterización mecánica y/o estímulo de biomateriales y tejidos. Consta de unas mordazas de teflón en donde se coloca la muestra a estudiar, estas mordazas están controladas por diferentes sensores que a su vez son controlados con la plataforma de desarrollo Arduino, se



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS

utiliza para programar el lenguaje processing que por su simpleza permite generar código en java que puede ejecutarse en diferentes sistemas operativos como Linux, Mac OS, Windows y Android. Esta plataforma permite incorporar una gran variedad de sensores electrónicos, de igual forma se le puede dar la capacidad de afectar el progreso del experimento incorporando dispositivos que permitan aplicar estímulos a la muestra como luces, motores, actuadores, campos magnéticos, etc. Como se aprecia en la Fig. 1 (b) todo el sistema esta controlado por una computadora portátil y entrega archivos en formato ASCII para su posterior análisis.

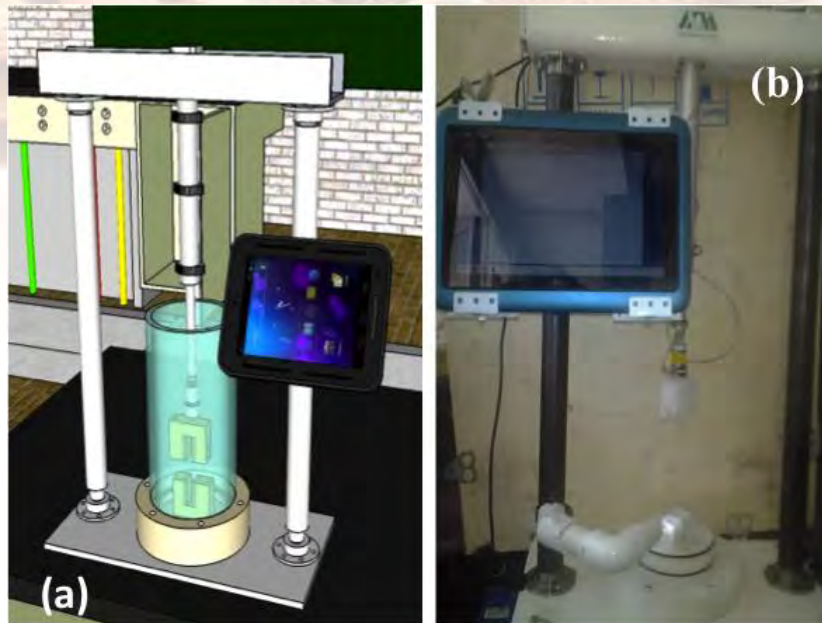


Fig.1 Vista del diseño (a) y foto del equipo ensamblado y funcionando (b)

El prototipo tiene incorporados algunos elementos totalmente funcionales:

1. Un actuador lineal constituido por un tornillo sin fin acoplado a un motor a pasos con capacidad mecánica de 70lbs, velocidad máxima de desplazamiento lineal 369.5mm/min y un desplazamiento lineal con resolución de 1.375 μ m.

2. Un microscopio óptico digital el cual es controlado por la interface de usuario y que sincroniza la toma de imágenes con la de los datos provenientes del resto de los sensores, la imagen captada, es sincronizada con la base de datos por medio del nombre del archivo.
3. Una celda de carga de la marca Futek, modelo LCM300 con capacidad de 445N (100lb) de tensión y presión.

La interacción de los dispositivos ya instalados permite realizar estímulos mecánicos uniaxiales de tensión y presión de forma cíclica o única, mientras que por medio de los sensores tiene la capacidad de recabar datos de la muestra para su posterior análisis.

El análisis de los datos se realiza por medio de una hoja dinámica programable, lee los datos desde el archivo en donde fueron almacenados para calcular factores, coeficientes e índices que asistan al usuario para agilizar el análisis y comprensión de los datos recabados en los experimentos.

PRUEBAS FUNCIONALES DEL PROTOTIPO

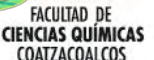
El equipo se probó estudiando las propiedades mecánicas de andamios electrohilados que se usan en Ingeniería de Tejidos. Se preparó una serie de muestras mezclando dos polímeros biodegradables, ácido poliláctico (PLA) y policaprolactona (PCL) en las proporciones que se muestran en la Tabla 1.

PREPARACION DE LA SOLUCION

La proporción de los sólidos se disolvió en 9 mL de cloroformo, por ejemplo la muestra 100:0, se disuelven 1.2 g de PLA. Antes de electrohilar se le adiciona 1 mL de etanol para modificar la calidad del solvente y lograr que las fibras lleguen secas al colector de la máquina de electrohilado.

FABRICACIÓN DE LAS PROBETAS POLIMÉRICAS

El sistema de electrohilado se muestra de manera esquemática en la Fig. 2, consta de un mecanismo de inyección, en la jeringa se pone la solución polimérica de PLA. Esta solución se inyecta de la aguja de la punta (electrodo positivo) hacia el tambor rotatorio (electrodo negativo). Antes de llegar al tambor se forma un haz de fibrillas de diferentes tamaños. El voltaje aplicado



fue de 15kV como se muestra en la Tabla 1. Cabe mencionar que la maquina de electrohilado también se construyo en la UAM-I.

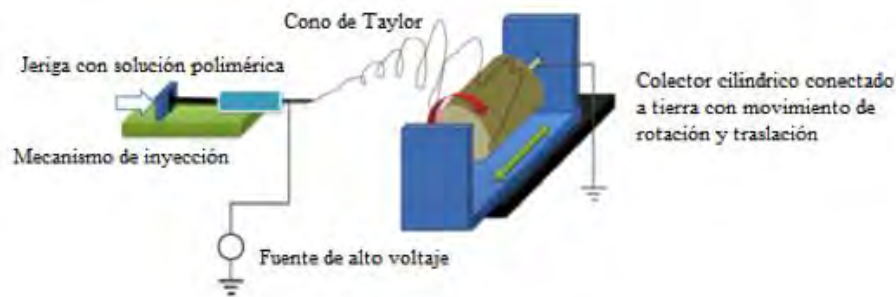


Fig. 2 Diagrama esquemático del proceso de electrohilado.

Tabla 1. Concentración de sólidos usados en los andamios electrohilados.

Muestra (proporción)	PLA (g)	PCL (g)	Concentración (g/ml)	Voltaje (KV)	%PLA	%PCL
100:0	1.2	0	0.12	15	100	0
80:20	1.2	0.3	0.15	15	80	20
50:50	1.2	1.2	0.24	15	50	50
20:80	0.3	1.2	0.15	15	20	80
0:100	0	1.2	0.12	15	0	100

PRUEBAS MECANICAS

Una vez obtenidas las fibras electrohiladas con ellas se prepararon probetas del material como se muestra en la Fig. 3 (a). Estas probetas se caracterización de forma mecánica en esfuerzo de tensión en el prototipo de pruebas mecánicas como se aprecia en la Fig. 3(b).

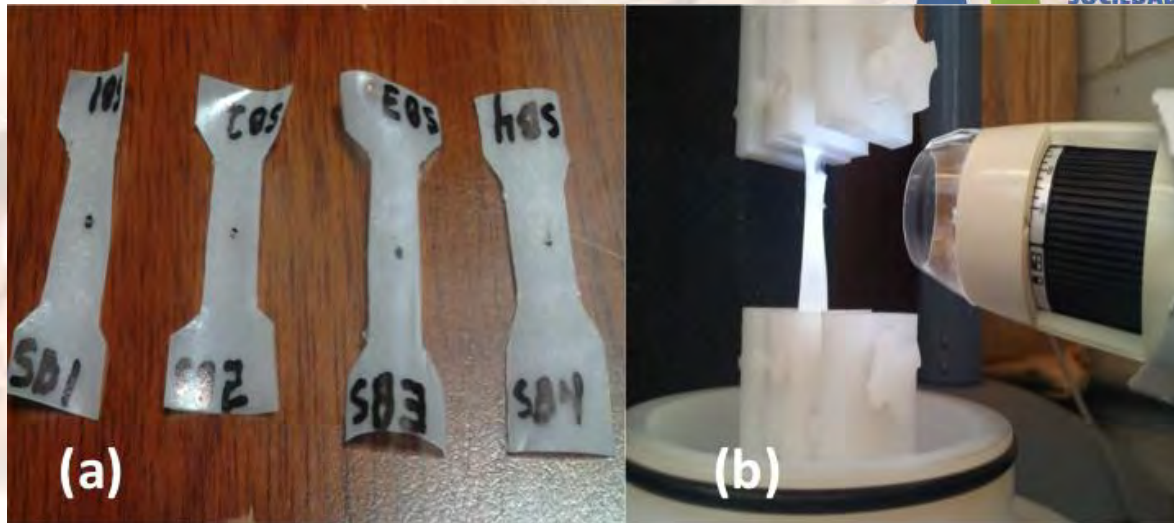
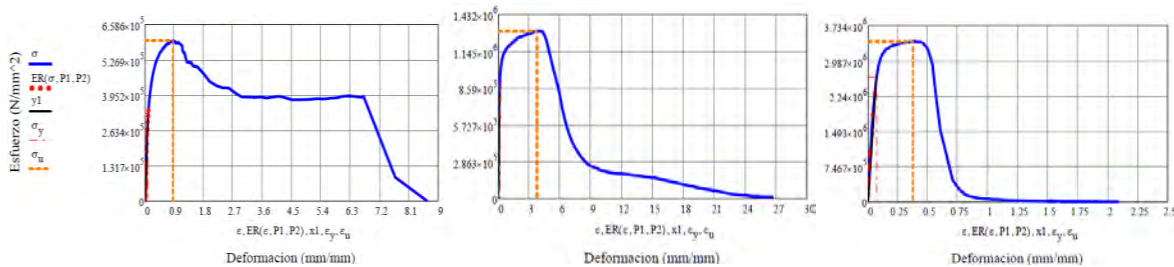


Fig. 3 Probetas hechas con fibras electrohiladas de PLA (a), caracterización de las probetas en el prototipo de pruebas mecánicas.

GRAFICA DE ESFUERZO DEFORMACION

En la Fig. 4 se muestran las gráficas de esfuerzo deformación de algunas de las muestras electrohiladas de PLA-PCL. El modulo elástico se calcula en la región lineal de la curva marcada por lo puntos rojos, se puede leer el máximo esfuerzo localizado en la parte más alta de la curva, intersección de las líneas anaranjadas. En la zona final de la grafica se aprecia como las muestras ceden ante el esfuerzo que se les aplica.

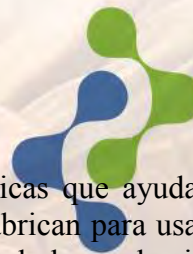


(a) $E=3.108 \text{ N/mm}^2$

(b) $E=7.051 \text{ N/mm}^2$

(c) $E=38.157 \text{ N/mm}^2$

Fig. 4 Graficas esfuerzo vs deformación de las fibras electrohiladas para las mezclas (a) 0:100, (b) 50:50 y (c) 100:0



Conclusiones

Se diseñó, construyó y probó una máquina de pruebas mecánicas que ayudara a conocer las propiedades mecánicas de los andamios electrohilados que se fabrican para usarse en Ingeniería de Tejidos. El prototipo es capaz de calcular el módulo elástico de los andamios, determinar su esfuerzo máximo.

Agradecimientos.

Los autores agradecen al CONACyT (proyecto 155239) y al ICyT-DF (PIUTE 10-63276/2010) y (PICSA 11-14/2011) el apoyo parcial al presente proyecto.

Referencias

1. E. Zuñiga-Aguilar, R. Godínez, MA. Morales, F. Cifuentes, O. Ramírez-Fernández, J. Morales, R. Olayo., Crecimiento de Células Nerviosas Motoras sobre Material Modificado Superficialmente por Polimerización por Plasma., IFMBE Proceedings, Springer, Vol. 33, 2013, pp120-123. ISSN: 1680-0737
2. O. Ramírez-Fernández, R. Godínez, J. Morales, L. E. Gómez-Quiroz, M. C. Gutiérrez-Ruiz, E. Zuñiga-Aguilar, R. Olayo Crecimiento Volumétrico de Hepatocitos en Estructuras Basadas en Biomateriales Modificados Superficialmente., IFMBE Proceedings, Springer, Vol. 33, 2013, pp120-123. ISSN: 1680-0737
2. O. Ramírez-Fernández, R. Godínez, J. Morales-Corona, L. Gómez-Quiroz, MC Gutiérrez-Ruiz, E. Zúñiga-Aguilar, R. Olayo. Superficies Modificadas Mediante Polimerización por Plasma para el Cocultivos de Modelos Hepáticos, Mexicana de Ingeniería Biomédica. Vol.23 127-135, 2012. ISSN: **0188-9532**



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



Structural analysis and mechanics reaction of chitosan/pvp/mimosa tenuiflora using computational chemistry



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Barbara-susana gregori-valdes¹, norma-aurea rangel-vázquez²⁻³, francisco rodríguez-félix⁴

1. Institute for Biotechnology and Bioengineering, Centre for Biological and Chemical Engineering, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa, Portugal
2. División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Ave. López Mateos # 1801 Ote. Fracc. Bona Gens CP. 20256 Aguascalientes, Aguascalientes, México.
3. Departamento de Metalmeccanica del Instituto Tecnológico de Querétaro. Ave Tecnológico esq Mariano Escobedo S/N Col. Centro CP76000 Qro. Qro.
4. Departamento de Investigación y Posgrado en Alimentos. Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales S/N Col. Centro, Hermosillo, Sonora, México

RESUMEN

Computational chemistry is the application of chemical, mathematical and computing skills to the solution of interesting chemical problems. It uses computers to generate information such as properties of molecules or simulated experimental results. Semi-empirical techniques use approximations from empirical (experimental) data to provide the input into the mathematical models. Through the application of computational chemistry was determined a possible structure of the Chitosan/PVP/Mimosa tenuiflora using methods semi-empirical (PM3 and AM1, respectively). It was observed the presence of hydrogen bonds to form a three-dimensional network. We calculated the electrostatic potential to determine sites of bond through the formation of hydrogen bond, also were the main signals of FTIR. The results of both methods are very similar.

Introducción

Computational chemistry is a branch of chemistry that uses principles of computer science to assist in solving chemical problems. It uses the results of theoretical chemistry, incorporated into efficient computer programs, to calculate the structures and properties of molecules and solids. Its necessity arises from the well-known fact that apart from relatively recent results concerning the hydrogen molecular ion (see references therein for more details), the quantum many-body problem cannot be solved analytically, much less in closed form. While its results normally complement the information obtained by chemical experiments, it can in some cases predict hitherto unobserved chemical phenomena. It is widely used in the design of new drugs and materials. Examples of such properties are structure (i.e. the expected positions of the constituent atoms), absolute and relative (interaction) energies, electronic charge distributions, dipoles and higher multipole moments, vibrational frequencies, reactivity or other spectroscopic quantities, and cross sections for collision with other particles [1].



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



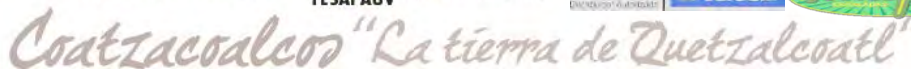


Chitosan is a linear polysaccharide composed of randomly distributed β -(1-4)-linked D-glucosamine (deacetylated unit) and N-acetyl-D-glucosamine (acetylated unit). It is made by treating shrimp and other crustacean shells with the alkali sodium hydroxide. Chitosan has a number of commercial and possible biomedical uses. It can be used in agriculture as a seed treatment and biopesticide, helping plants to fight off fungal infections. In winemaking it can be used as a fining agent, also helping to prevent spoilage. In industry, it can be used in a self-healing polyurethane paint coating. In medicine, it may be useful in bandages to reduce bleeding and as an antibacterial agent; it can also be used to help deliver drugs through the skin [2-3].

PVP is used as a binder in many pharmaceutical tablets; it simply passes through the body when taken orally. However, autopsies have found that crospovidone (PVPP) does contribute to pulmonary vascular injury in substance abusers who have injected pharmaceutical tablets intended for oral consumption. The long-term effects of crospovidone or povidone within the lung are unknown. PVP added to iodine forms a complex called povidone-iodine that possesses disinfectant properties. This complex is used in various products like solutions, ointment, pessaries, liquid soaps and surgical scrubs. It is known under the trade name Betadine and Pyodine [4-5]. Finally, the Mimosa tenuiflora is a very good source of fuel wood and works very well for making posts, most likely because of its high tannin content (16%), which protects it from rot. Due to its high tannin content, the bark of the tree is widely used as a natural dye and in leather production. It is used to make bridges, buildings, fences, furniture and wheels. It is an excellent source of charcoal and at least one study has been done to see why this is the case. The healing properties of the tree make it useful in treating domestic animals. A solution of the leaves or bark can also be used for washing animals in the prevention of parasites. Because the tree keeps most of its leaves during the dry season, it is an important source of shade for animals and plants during that time [6].

Metodologia.

The optimizing process of structures used in this work was started using the PM3 and AM1 methods, because it generates a lower-energy structure even when the initial structure is far away from the minimum structure. The Polak-Ribiere algorithm was used for mapping the energy barriers of the conformational transitions. For each structure, 1350 iterations, a level convergence of 0.001 kcal/mol/Å and a line search of 0.1 were carried out [7-8]. The FTIR was obtained by first selecting menu Compute, vibrational, rotational option, once completed this analysis, using the option vibrational spectrum of FTIR spectrum pattern is obtained for two methods of analysis. HyperChem software displays the electrostatic potential as a contour plot when you select the appropriate option in the Contour Plot dialog box.





Choose the values for the starting contour and the contour increment so that you can observe the minimum (typically about -0.5 for polar organic molecules) and so that the zero potential line appears. A menu plot molecular graph, the electrostatic potential property is selected and then the 3D representation mapped isosurface for both methods of analysis. Atomic charges indicate where large negative values (sites for electrophilic attack) are likely to occur. However, the largest negative value of the electrostatic potential is not necessarily adjacent to the atom with the largest negative charge [9].

Resultados y conclusiones

Table 1 shows the geometry of optimization of Chitosan/PVP/Mimosa tenuiflora obtained through the application of the PM3 and AM1 semi-empirical methods, where the DG has negative values by causing the spontaneity of reaction. Furthermore, the formation of hydrogen bonds between the OH group of the Mimosa tenuiflora and hydrogen the PVP is observed, resulting in a three-dimensional network. It should be noted that DG values are similar between both methods.

Table 1 Gibbs energy free for Chitosan/PVP/Mimosa tenuiflora structure.

Method	ΔG (Kcal/mol)
AM1	- 6847
PM3	- 6992

FTIR Analyses

As both high molecular weight blend components contain proton donor OH (Flavonoids) groups and proton acceptor (PVP, Tannins C=O), they may appear to be miscible, due to the hydrogen bond formation [7]. Thus, the FTIR spectra of film blends, in the carbonyl stretching region of PVP at $1675-1670\text{ cm}^{-1}$, and the hydroxyl stretching bands of chitosan near $3605-3584\text{ cm}^{-1}$ FTIR results obtained using PM3 and AM1 semi-empiric methods applied in Chitosan/PVP/Mimosa tenuiflora are presented in Table 2 The OH stretching (flavonoids) is assigned in the region of $6715-6300\text{ cm}^{-1}$, between $6004-5987$ corresponding to CH and OH stretching of chitosan [10]. The sign between $4469-4460\text{ cm}^{-1}$ clearly indicates strong intermolecular interactions between chitosan/PVP/Mimosa tenuiflora.



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



Table 2 FTIR results of Chitosan/PVP/Mimosa tenuiflora (flavonoids and tannins) attributed to PM3 and AM1 semi-empiric method.

ASSIGNMENT	PM3 (FREQUENCIES CM ⁻¹)	AM1 (FREQUENCIES CM ⁻¹)
OH stretching (Flavonoids)	6725-6581	6715 - 6398
CH and OH stretching (Chitosan)	6004	5987
CH (Chitosan)	5836	5784
CH (CH ₂ -CH ₂) (PVP)		
CH asymmetric stretching (CH ₂ -OH) (Chitosan)	5412	5420
CH asymmetric stretching (PVP)	5203	5163
CH (Chitosan and PVP rings)	4827	4769
OH and CH (Chitosan, Flavonoids and Tannins)	4469	4460
C-H (Chitosan ring)	4101	4021
C=C (Flavonoids and tannins)	3716	3632
O-H (Chitosan)	3605	3584
C=C (Flavonoids)	3584	3522
C-C (PVP ring)	3309	3269

C=O (PVP)	3065	3058
C=O (Flavonoids)	2876	2858
CH=CH (Tannins)	2593	2551
C-C (PVP and Chitosan)	2441	2397
C-C (PVP ring)	2109	2038
C=O (PVP)	1675	1670
C-C, C-N, C-O (PVP and Chitosan)	1674	1604
C-O, C-C (Flavonoids)	1349	1316
CH (Tannins)	1007	1000
C-C and C-O out of plane (Chitosan)	451	444

Electrostatic Potential

Figure 1 shows the electrostatic potential of Chitosan/PVP/Mimosa tenuiflora obtained through the application of the PM3 and AM1 semi-empirical methods. Shows that the values vary from 4.212-0.082 and 4.891-0.084 respectively, these results prove the formation of hydrogen bonds between NH (chitosan) with C=O (PVP) and OH of flavonoids with the CH₂-CH₂ of the PVP obtained as well the formation of three-dimensional network.



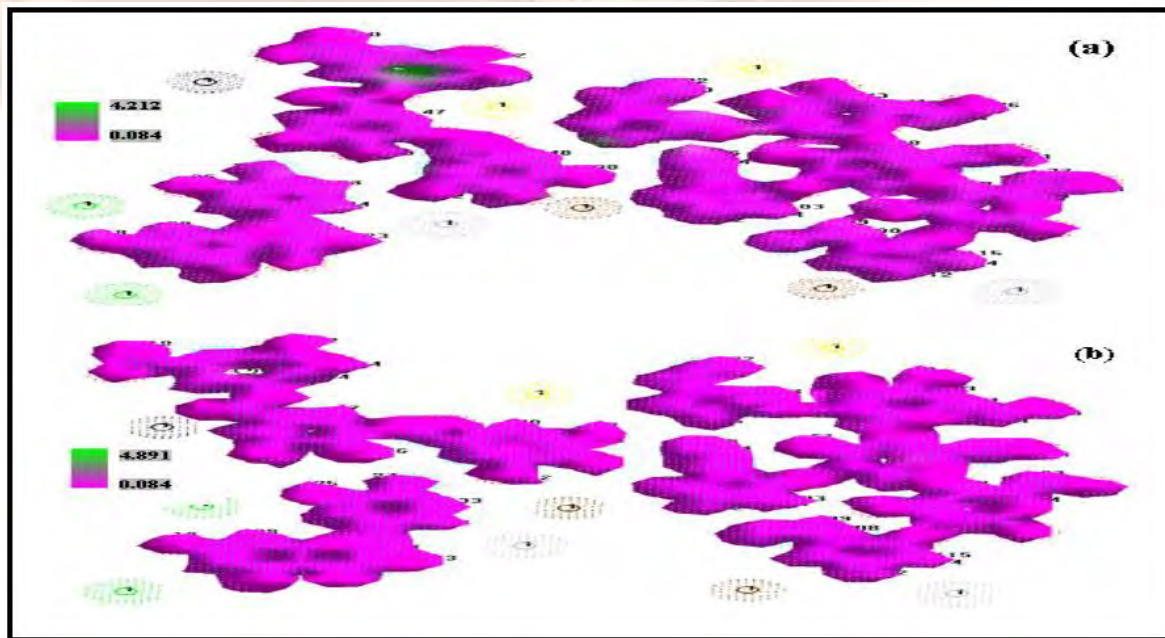
Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



There is a region of the flavonoid structure presents a green color characteristic of a nucleophilic region, It should be noted that it is staining also occurs in the CH of the PVP bond.

Figure 1 Electrostatic potential of Chitosan/PVP/Mimosa tenuiflora (flavonoids and tannins) using (a) PM3 and (b) AM1 method.



Conclusiones

Gibbs free energy determined the spontaneity of reaction through the application of both semi-empirical methods. Also the main signals of FTIR were obtained. With the molecular orbital and electrostatic potentials determined the formation of hydrogen bonds which were tested with the obtaining of the nucleophilic areas in the structure. These results are very similar in both methods.

}



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



Referencias

- [1] Smith, S. J.; Sutcliffe B. T., (1997). "The development of Computational Chemistry in the United Kingdom". *Reviews in Computational Chemistry* 70: 271–316.
- [2] Yuan, Zhuangdong (2007). "Study on the synthesis and catalyst oxidation properties of chitosan bound nickel(II) complexes.". *Chemical Industry Times (PDF) (Huangong Shikan Zazhishe)* 21 (5): 22–24.
- [3] Kean T, Roth S, Thanou M (2005). "Trimethylated chitosans as non-viral gene delivery vectors: cytotoxicity and transfection efficiency". *J Control Release* 103 (3): 643–53.
- [4] Bühler, Volker (2005). *Excipients for Pharmaceuticals - Povidone, Crospovidone and Copovidone*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer. pp. 1–254
- [5] Das SK, Saha SK, Das A, Halder AK, Banerjee SN, Chakraborty M (September 2008). "A study of comparison of efficacy and safety of talc and povidone iodine for pleurodesis of malignant pleural effusions". *Journal of the Indian Medical Association* 106 (9): 589–90, 592.
- [6] Rivera-Arce E, Gattuso M, Alvarado R et al. (September 2007). "Pharmacognostical studies of the plant drug *Mimosae tenuiflorae* cortex". *J Ethnopharmacol* 113 (3): 400–8
- [7] Usda A. National Genetic Resources Program. Germplasm Resources Information Network - (Grin)
- [8] Rivera-Arce E, Gattuso M, Alvarado R et al. (September 2007). "Pharmacognostical studies of the plant drug *Mimosae tenuiflorae* cortex". *J Ethnopharmacol* 113 (3): 400–8.
- [9] Lewandowska K. Miscibility and interactions in chitosan acetate/poly(N-vinylpyrrolidone) blends. *Thermochimica Acta*. 517(1-2), 90-97, 2011
- [10] Thakur A, Wanchoo R K. Preparation and Characterization of pH Sensitive Semi-Interpenetrating Polymer Networks of Chitosan and Polyvinylpyrrolidone. *International Conference on Agricultural, Environment and Biological Sciences*. 14-17. 2012.



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



Síntesis y caracterización de poli(acrilamida-co-acrilato de plata)

García Enriquez S.^{1,3}, Rivera-Santillan R.E.², Bautista F.*^{1,3}

¹Centro de Enseñanza Técnica Industrial, Jalisco, México

²Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, C.U., DF, México

³Universidad de Guadalajara, Depto. de Física, Centro Universitario De Ciencias Exactas e Ingenierías, Jalisco, México

RESUMEN

The synthesis by emulsion polymerization and the characterization by several techniques of poly(acrylamide-co-silver acrylate) (Am/AgAc) are reported here. Polymerization reaction rates were fast and conversions around 85% in less than one hour are obtained, regardless of the acrylamide and silver acrylate initial ratio employed (Am/AgAc = 95/5, 90/10, 85/15). Polymerization was corroborated by infrared and atomic absorption spectroscopies, which revealed that the AgAc content ranged from ca. 0.5 to 4 wt.%. We studied the swelling properties of poly(acrylamide-co-silver acrylate). The swelling capacity increases with silver and the swelling evolution is non monotonic, i.e. an overshooting effect in the hydrogels was observed, followed by a little shrink until the swelling equilibrium is attained. Antibacterial tests against *Escherichia coli* revealed that the bacteria population diminishes drastically after contact with the hydrogel. Also, the optical response was determined. Potential applications are: as contact lens light sensitive, dispersed in a cream as a sun light protector, etc.

Introducción

Los polímeros que contienen iones plata en su estructura presentan una amplia gama de nuevas aplicaciones desde agentes antimicrobianos (1,2) hasta dispositivos ópticos y biosensoricos. Entre ellos están los ionómeros que son polímeros que contienen pequeñas cantidades de grupos ácido y forman sales. Recientemente se ha reportado la síntesis de poly(butilacrilato-co-Acrilato de plata) por polimerización en emulsión y así como ionómeros de estireno y acrilatos metálicos (sodio, litio o potasio) los cuales mostraron ser buenos compatibilizantes en mezclas de poliestireno y poliamida (3,4,5). Esto es porque los ionómeros permiten una buena adhesión interfacial con el vinilo y los polímeros polares. Además estos ionómeros tienen potencial en películas poliméricas biosensitivas. Por otro lado, hidrogeles basados en acrilamida son biocompatibles. Recientemente se han sintetizado hidrogeles con base en ácido acrílico y acrilamida que exhiben simultáneamente estructuras a distintas escalas (6). Así el hinchamiento se puede seguir por microscopía (meso estructuras) o por gravimetría (macroestructuras).



Coahuila de Zaragoza "La tierra de Quetzalcoatl"



Las morfologías observadas presentan cambios drásticos en su estructura al cambiar la temperatura de reacción y la concentración de agente reticulante pasando de una estructura esponjosa a bajas concentraciones hasta llegar a la formación de estructuras porosas. Las pruebas mecánicas muestran que a bajas concentraciones de agente reticulante el hidrogel tiene altas deformaciones con módulos relativamente altos.

En este trabajo se describe la síntesis y la caracterización de poly(Ac-co-AgAc), el cual además de ser un hidrogel es también un ionómero. Este hidrogel es caracterizado por una batería de de técnicas entre ellas, análisis gravimétrico, calorimetría diferencial (DSC) y espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FITR). Las pruebas microbiológicas se llevaron a cabo

Sección experimental

Materiales.

El ácido acrílico (98%), la acrilamida (97%) %, KOH, AgNO₃, NH₄OH, K₂SO₄, fueron grado analítico fueron adquiridos de Aldrich, y el Diacrilato de Glicerol(90 %) de Mexica Industrial.

Métodología

Se sintetizaron hidrogeles mediante la polimerización de acrilato de plata, ácido acrílico y acrilamida. El acrilato de plata se preparó mediante neutralización del ácido acrílico con un complejo de plata amoniacal, (reactivo de Tollens). Se inició preparando el reactivo de Tollens, enseguida gota a gota se añadieron cantidades conocidas éste reactivo a muestras de ácido acrílico manteniendo la temperatura a 0°C. Para sintetizar cada hidrogel se añadieron cantidades conocidas de la mezcla ácido acrílico-acrilato de plata a cantidades conocidas de acrilamida y agua, ajustando el pH a 7 mediante la adición de una solución de KOH 0.1 M. Posteriormente se agregó el diacrilato de glicerol como agente entrecruzante, 4% en peso manteniendo la temperatura de la mezcla a 0°C por 24 hrs. A continuación se elevó súbitamente la temperatura a 25°C, y se mantuvo fija mediante un baño de temperatura controlada. Luego se agregó el iniciador, K₂SO₄ (99 %, Aldrich) disuelto en agua agitando continuamente. Después de la polimerización los hidrogeles fueron lavados varias veces para eliminar el exceso de reactivos sin reaccionar. Los hidrogeles y las aguas de lavado fueron analizados.

Hinchamiento de hidrogeles .- Los xerogeles se colocaron en agua destilada a temperatura ambiente y pH neutro. La cinética de hinchamiento se determinó por gravimetría. El porcentaje de hinchamiento para cada muestra para un tiempo determinado fue calculado por la siguiente

$$\text{ecuación: } \%H = \left(\frac{w_t - w_0}{w_0} \right) \times 100$$

donde w_t es el peso de la muestra al tiempo t y w_0 es el peso del xerogel .



Caracterización.- La caracterización morfológica de la microestructura se realizó en un microscopio de Barrido Electrónico (SEM) (JEOL JSM 5400 LV), mientras que la mesoestructura se visualizó mediante microscopia de luz polarizada (LPM) utilizando un medio de contraste (Microscopio de Luz Polarizada BX50-P, con platina termoestabilizada y cámara fotográfica tipo reflex 10x). Los hidrogeles fueron caracterizados mediante FTIR, pruebas mecánicas y microbiológicas. Los espectros FTIR de los hidrogeles fueron realizados en un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum One. Las pruebas microbiológicas.

Sección teórica

Existen pocas teorías rigurosas que expliquen la cinética de hinchamiento de un hidrogel. Algunos autores han propuesto que el hinchamiento puede ser descrito con una ecuación cinética de primer orden y de segundo grado en el polinomio que representa el potencial con que hincha el hidrogel, dada por la siguiente ecuación (Lee y col., 1999)

$$\frac{dH}{dt} = k(H_{\infty} - H)^2 \quad (1)$$

donde, H es el hinchamiento (g agua/g xerogel), H_{∞} es el hinchamiento en el equilibrio (tiempo infinito), k es la constante de velocidad de hinchamiento (g xerogel/g agua·min), y t es el tiempo (minutos). Sin embargo, cuando se presenta un sobre-hinchamiento, el hidrogel pasa por una estructura transitoria a tiempos intermedios. Esto sugiere un término del tipo $(H_i - H)$ de manera que la ecuación se transforma en

$$\frac{dH}{dt} = k(H_{\infty} - H)^2 + k_2(H_i - H) \quad (2)$$

Donde H_i es el hinchamiento de la estructura intermedia y k_2 su constante cinética. Debido a que es una ecuación diferencial de primer orden altamente no lineal no es posible obtener la solución analítica.

Resultados

En las figuras muestran las cinéticas de hinchamiento de los hidrogeles sintetizados, como función de la concentración de iones plata para diferentes relaciones de acrilato de plata, ácido acrílico, acrilamida y diacrilato de glicerol. El medio de hinchamiento fue agua destilada. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas las predicciones teóricas, notar que las cinéticas obtenidas son de primer orden pero son no lineales, esto es siguen la ecuación 2.



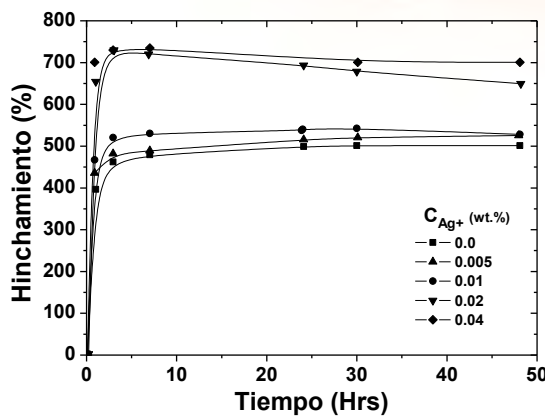
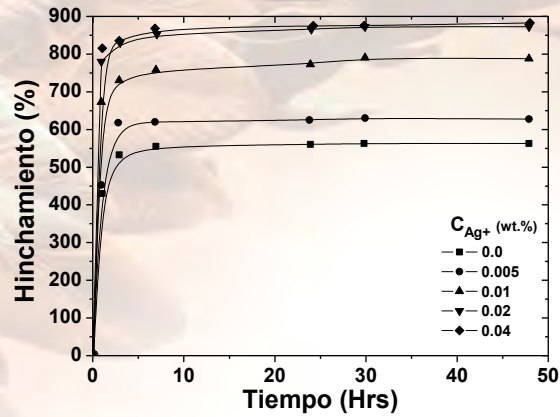
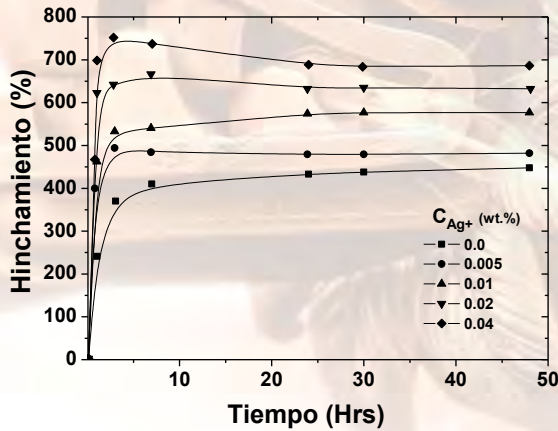


Figura 1. Evolución del hinchamiento de hidrogeles con una relación constante de ácido acrílico/ acrilamida/acrilato de plata/diacrilato de glicerol (88/5-x/x/5).

Para una muestra de composición, ácido acrílico/ acrilamida/acrilato de plata/diacrilato de glicerol (88/5-x/x/5), donde x es la concentración de acrilato de plata, a bajas concentraciones de ion plata, se observa un comportamiento monótonico donde el hinchamiento

máximo se alcanza a tiempo infinito.

Figura 2. Evolución del hinchamiento de hidrogeles con una relación constante de ácido acrílico/ acrilamida/acrilato de plata/diacrilato de glicerol (83/10-x/x/5).





Con el incremento en la concentración de iones plata se presenta un hinchamiento máximo para después contraerse y alcanzar el valor de equilibrio a tiempo infinito. El valor de sobre-hinchamiento, así como el valor a tiempo infinito dependen de la concentración de iones plata (ver figura 1).

Figura 3. Evolución del hinchamiento de hidrogeles con una relación constante de ácido acrílico/ acrilamida/acrilato de plata/diacrilato de glicerol (78/10-x/x/10).

Para muestras de composición ácido acrílico/ acrilamida/acrilato de plata/diacrilato de glicerol (83/10-x/x/5) (ver figuras 2), las cinéticas de hinchamiento exhiben el mismo comportamiento que las muestras antes comentadas. La diferencia radica en que los valores de sobre-hinchamiento e hinchamiento también aumentan con la relación ácido acrílico/ acrilamida. Para muestras de composición ácido acrílico/ acrilamida/acrilato de plata/diacrilato de glicerol (78/10-x/x/10) (ver figura 3), las cinéticas de hinchamiento no exhiben sobre hinchamiento, y siguen la ecuación (1). El hinchamiento al equilibrio sigue aproximadamente una ley de la potencia, mientras que el sobre-hinchamiento sigue una ley exponencial, esto sugiere que coexisten dos estructuras en el intervalo de tiempo que dura el experimento.

La capacidad de hinchamiento se determina por el gradiente de concentración iónica entre el interior del hidrogel y la del medio de hinchamiento, entonces cuando la densidad de grupos fijos cargados en el acrilato de plata es alta dentro del hidrogel, la concentración del contraion también será alta, esto es similar a una solución iónica altamente concentrada y tiene una tendencia a diluirse tomando agua adicional. Esto justifica que el hinchamiento al equilibrio dependa tanto de la concentración de plata como de la relación ácido acrílico/ acrilamida/acrilato de plata/diacrilato de glicerol. Cuando cambia la concentración de plata se modifica el balance de cargas dentro del hidrogel y por tanto se modifica la capacidad de hinchamiento en los hidrogeles.

Los factores que más afectan el hinchamiento de los hidrogeles son la densidad de carga global y la proporción relativa de los componentes.

La incorporación de iones plata en forma del ion complejo plata amoniacal al polímero es mucho más eficiente que cuando se añade directamente nitrato de plata, porque al neutralizar se liberan directamente los iones plata que reaccionan con el ácido acrílico.

Se llevaron a cabo estudios para determinar la actividad antibacteriológica del

We carried out a study to determine the antibacteriological activity of poly(acrilamidae -co-silver acrylate) sobre la bacteria *E. coli* ya que la plata es un metal bactericida de organismos que no son extremófilos. Las pruebas Bactericidas se llevaron a cabo con dos diferentes películas de poly(acrilamida -co-acrilato de plata). Las películas fueron sumergidas en agua inoculada con *E.coli*. La población inicial fue 4.6×10^5 CFU/mL. Después de 1 h la población disminuyó a < 0.3 MPN/mL y durante las 18 h que duró la prueba no hubo cambio. Esto sugiere que los hidrogeles son bactericidas.



Conclusiones

Hidrogeles basados en ácido acrílico, acrilamida y acrilato de plata, entrecruzados con diacrilato de glicerol, sintetizados bajo condiciones muy controladas, exhiben combinaciones poco usuales en sus propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y en su capacidad de hinchamiento. La polimerización de estos hidrogeles depende fuertemente de las condiciones a las cuales es efectuada la reacción. La síntesis de hidrogeles con múltiples estructura es limitada a las condiciones de reacción principalmente a la temperatura de polimerización, que induce a una separación de fases cercana a los 33°C [8]. Se presenta un tipo de hidrogeles que exhibe estructuras a diferentes escalas (10^{-6} , 10^{-4} y 10^{-2} m) además presenta propiedades ópticas y eléctricas únicas. La capacidad de hinchamiento dependen de la concentración de plata y de la relación ácido acrílico/ acrilamida/acrilato de plata/diacrilato de glicerol. Antibacterial tests against *Escherichia coli* revealed that the bacteria population diminishes drastically after contact with the hydrogel.

Referencias

- 1 Kong H, Jang J (2006) One-step fabrication of silver nanoparticle embedded polymer nanofibers by radical-mediated dispersion polymerization. *Chem Commun* 28:3010-3012. doi: 10.1039/B605286J.
- 2 Riley DK, Classen DC, Stevens LE, Burke JP (1995) A large randomized clinical trial of a silver-impregnated urinary catheter: Lack of efficacy and staphylococcal superinfection. *The American Journal of Medicine* 98:349-356. doi: 10.1016/S0002-9343(99)80313-1.
- 3 Thomas V, Murali Mohan Yallapu, Sreedhar B, Bajpai SK (2007) A versatile strategy to fabricate hydrogel-silver nanocomposites and investigation of their antimicrobial activity. *J Colloid Interface Sci* 315:389-395. doi:10.1016/j.jcis.2007.06.068.
- 4 Eisenberg A, King M (1997) *Ion-Containing Polymers: Physical Properties and Structure*. Academic Press, New York.
- 5.- Acevedo-Parra H. R, Torres-Vitela M. R., Castillo-Ortega M. M, Bautista F., Puig J. E., Nuño-Donlucas SM. Synthesis by Emulsion Polymerization of Poly(butyl acrylate-co-silver acrylate) Ionomers and Evaluation of their Possible Applications , *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 49:10, 876-884
6. López-Ureta LC, Orozco-Guareño E, Cruz-Barba LE, Gonzalez-Alvarez A, Bautista F. Synthesis and Characterization of Acrylamide/Acrylic Acid Hydrogels Crosslinked Using a Novel Diacrylate of Glycerol to Produce Multistructured Materials *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 46, 2667–2679 (2008)





Caracterización de compósitos biodegradables de almidón termoplástico reforzados con partículas de madera de eucalipto

Arturo Javier Barrios Guzmán, Salvador García Enriquez, José de Jesús Rivera Prado, María Guadalupe Lomelí Ramírez
Departamento de Madera. Celulosa y Papel, CUCEI. Universidad de Guadalajara, km 15.5 Carretera a Nogales, Zapopan, Jalisco, CP. 44100. México. glomeli@dmcyp.cucei.udg.mx

RESUMEN

Los biopolímeros llaman cada vez más la atención mundial al considerarse como polímeros amigables con el medio ambiente. El almidón es considerado un polímero prometedor para producir el material conocido como almidón termoplástico. Para mejorar sus propiedades se incorporan fibras naturales llegando a constituir compósitos biodegradables. El objetivo de este trabajo fue caracterizar biocompósitos elaborados de almidón de mandioca o tapioca (*Manihot esculenta*), glicerina y diversas proporciones (5, 10, 20 y 30%) de partículas de madera de eucalipto (*Eucalyptus grandis*). La incorporación de partículas de madera en la matriz termoplástica mejoró las propiedades de resistencia a la tracción, el módulo de elasticidad, mientras que la elongación disminuyó. La microscopía electrónica de barrido de la superficie de fractura de probetas ensayadas a tracción mostró buena adherencia entre la partícula de madera y la matriz de almidón. La microscopía óptica comprobó la ausencia de defectos como burbujas de aire en la matriz y la buena distribución del refuerzo. La absorción de humedad en los materiales de estudio disminuyó con la adición de madera a la matriz termoplástica.

Introducción

Almidón y gluten son polímeros naturales interesantes a ser usados como matriz en biocomposites debido a su biodegradabilidad, bajo costo y alta disponibilidad. Estos polímeros pueden ser procesados como un material termoplástico en la presencia de plastificantes (trietilenglicol, glicerol, ácido oleico), por inyección, extrusión o moldeo por soplado, similarmente a los polímeros termoplásticos sintéticos convencionales [1]. El almidón es un polímero biodegradable usado en muchas aplicaciones, más recientemente el almidón ha sido usado como el polímero principal en composiciones termoplásticas y ha sido procesado en utensilios de comida y como materia prima para producción de películas [2]. El almidón termoplástico es considerado un material prometedor para la fabricación de plástico, sin embargo, el plástico producido se caracteriza por presentar alta higroscopicidad, retrogradación y menores propiedades mecánicas, que los materiales sintéticos. Para mejorar estas propiedades se incorporan fibras naturales y constituyen biocompósitos o compósitos “verdes” [3]. El uso de fibras naturales para reforzar polímeros biodegradables presenta un gran potencial, debido a su bajo costo, abundancia, biodegradación y altas resistencias. Las propiedades de los biocompósitos reforzados con fibras dependen de muchos factores tales como la adhesión de la matriz, la fracción de volumen de la fibra, orientación de las fibras, etc. [1].





Los plásticos reforzados con fibras naturales son de interés como reemplazo para los plásticos reforzados con fibras sintéticas en un amplio número de sectores industriales, de empaques y de producción de muebles [4]. Convertido a material termoplástico, el almidón ofrece una alternativa interesante para polímeros sintéticos donde no es necesaria alta duración y una rápida degradación es una ventaja [2]. En este trabajo partículas de eucalipto spp., fueron usadas como reforzamiento de una matriz polimérica biodegradable de almidón usando glicerol como plastificante. Las propiedades mecánicas de los biocompósitos y el efecto sobre la absorción de agua fueron evaluadas.

Experimental

Materiales y métodos

El almidón de mandioca, tapioca (*Manihot sculenta*) fue proporcionado por la empresa Pasquini, de Nova Esperança, Paraná, Brasil. Las partículas de madera de Eucalipto (*Eucalyptus grandis*) fueron obtenidas de Curitiba, mientras que la glicerina grado reactivo fue donada por la empresa Labsynth, de São Paulo, empresa ubicada en Brasil.

La glicerina fue adicionada al almidón en una proporción de 30% en peso, posteriormente fueron incorporadas las partículas de madera de eucalipto en las diferentes proporciones. El tamaño de partícula de madera de eucalipto fue de $7 \text{ mm} \pm 1$. El material de estudio fue elaborado en una prensa hidráulica con sistema de calentamiento y enfriamiento controlado. Fueron preparadas placas con 0% (matriz), 5, 10, 20 y 30% de partícula. De las placas se cortaron las probetas para los diferentes ensayos.

Absorción de agua

El porcentaje de absorción de agua de la matriz y los compósitos fue evaluado siguiendo la norma EN 3170, en 2 periodos de inmersión: 2 y 24 horas en agua (23°C). Fue calculado el porcentaje de la absorción de agua en cada periodo. La absorción de agua fue utilizada la siguiente fórmula: $AA\% = ((M1 - M0) / M0) \times 100$ Donde, M1 es el peso de la probeta en gramos) después de los tiempos de inmersión en agua y M0 es el peso inicial de la probeta.

Microscopia óptica

Los materiales de estudio fueron observados con microscopio estereoscópico de la marca Zeiss Modelo Discovery VI2 equipado con cámara AxioCam Zeiss. Los compósitos fueron observados sin alguna preparación.

Resistencia a tracción

Probetas de tracción en base a la norma ASTM D 638 M fueron evaluadas con acondicionamiento en estufa de laboratorio a 60°C por 5 horas. Fue determinada la resistencia máxima a tracción, el módulo de elasticidad y el porcentaje de elongación.





Microscopia electrónica de barrido

Fue utilizado un microscopio electrónico de barrido Philips XL-30 operado con voltaje de 10-20 KV para observar la superficie de fractura de las probetas ensayadas a tracción.

Resultados

Absorción de agua

La absorción de agua es un criterio importante para muchas aplicaciones prácticas de los productos elaborados a partir de almidón termoplástico. La absorción e hinchamiento del almidón termoplástico cuando está en contacto directo con el agua es muy importante, ya que determina su desempeño en estas condiciones adversas [5]. En la Figura 1 se presentan los resultados del porcentaje de absorción de agua a 2 y 24 horas de inmersión. La incorporación de partículas de madera disminuyó la absorción de agua de los compósitos en comparación a la matriz (0% partículas). Diversos autores han comprobado la disminución de absorción de agua en materiales de almidón termoplástico cuando se agregaron fibras de celulosa, los autores establecieron que la alta cristalinidad y al carácter menos hidrofílico de la celulosa son la causa de la disminución de absorción de agua [6].

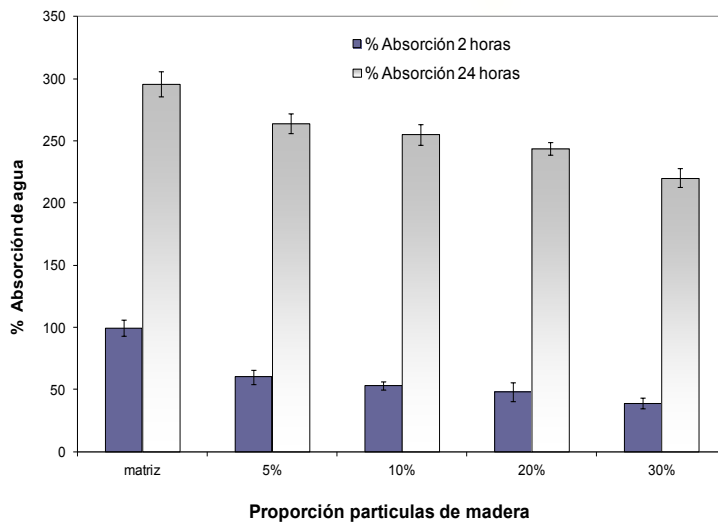


Figura 1. Porcentaje de absorción de agua a 2 y 24 horas de inmersión de los compósitos.

Microscopia óptica

Las imágenes de microscopio estereoscópico de los compósitos con 5% (A), 10% (B) y 30% (C) de partículas de madera de eucalipto se presentan en la Figura 2, donde puede observarse buena distribución de la madera en la matriz termoplástica de almidón. Cuando la estructura semicristalina original del gránulo de almidón fue afectada por la temperatura, cizallamiento y presión, el almidón se convierte en almidón desestructurado o termoplástico que tiene la característica de ser amorfo, homogéneo, transparente y presentar baja cristalinidad. Debido a la transparencia de la matriz, es posible observar las características de la madera y hasta los extraíbles de la madera.



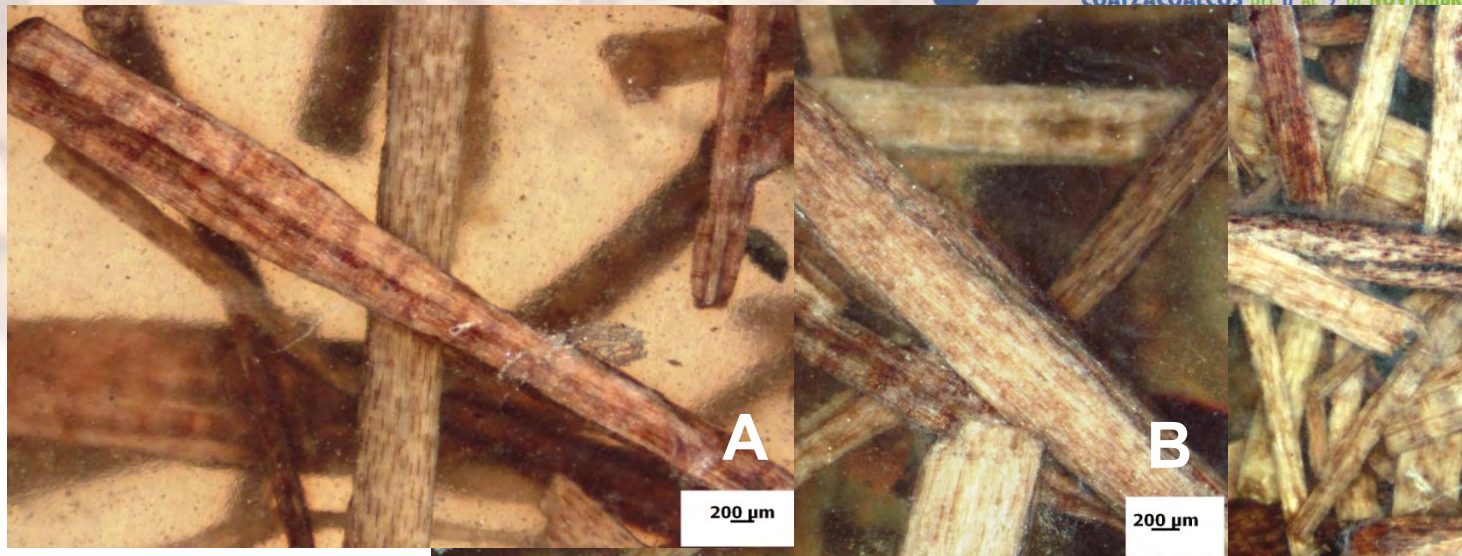


Figura 2. Imágenes de microscopio estereoscópico de los compósitos con 5% (A), 10% (B) y 30% (C) de partículas de madera de eucalipto.

Resistencia a tracción

Los resultados del módulo de elasticidad (MOE) de la matriz y los compósitos se presentan en la La figura 3, se observa el aumento gradual del módulo conforme aumentó la cantidad de partículas de madera de eucalipto en la matriz termoplástica. Müller[7] y Guimarães[8] reportaron valores de módulos de elasticidad de 11-1047 (MPa) y 24.6- 484.0 (MPa) respectivamente. Fue reportado un valor de 0.5 a 1.2 (MPa) en biocompósitos de almidón de maíz reforzados con fibras de celulosa [9]. La variación en los valores de resistencia mecánica en comparación con otros estudios puede ser debido a que método de procesamiento, las condiciones usadas para producir los biocompósitos. Además de esto, las propiedades mecánicas pueden ser afectadas por el tipo de almidón utilizado (natural o modificado), el tipo y la cantidad de plastificante, del tipo y proporción de fibras naturales usadas como refuerzo y de las condiciones de acondicionamiento del material antes del ensayo mecánico.

La Figura 4 presenta los resultados de la resistencia a tracción y el porcentaje de elongación, se puede observar que la resistencia a tracción aumentó conforme se incrementó la proporción de partículas de madera, mientras que elongación disminuyó en relación al porcentaje de refuerzo. Por el método de casting se han reportado valores entre 1.59-26.6 (MPa) de resistencia a la tracción y elongación de 13-101% para películas de almidón de mandioca con varias proporciones de fibras de celulosa de eucalipto [7]. La matriz presentó la menor resistencia y la mayor elongación.



Otros resultados reportados con almidón de maíz reforzado con diversas proporciones de fibra de plátano y bagazo de caña de azúcar por el método de termocompresión son 1.7 a 4.3 (MPa) de resistencia a tracción y 1.2 a 75.5% de elongación [8]. Se atribuye el aumento de las propiedades de resistencia mecánica, al hecho de que la matriz de almidón se funde envolviendo a las fibras y también a la adhesión intrínseca fibra-matriz causada por la similitud química entre el almidón y la fibra de celulosa [6].

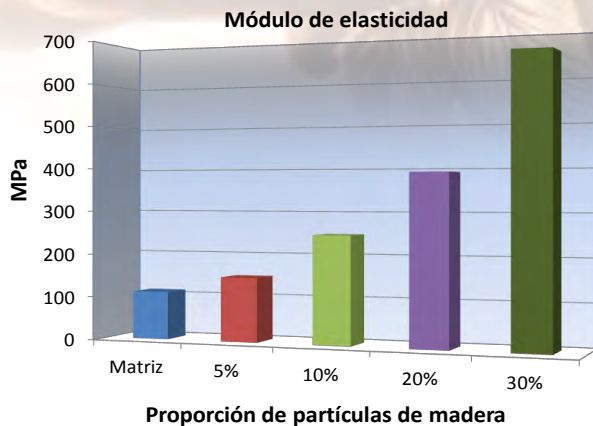


Figura 3. Modulo de elasticidad de los biocompuestos.

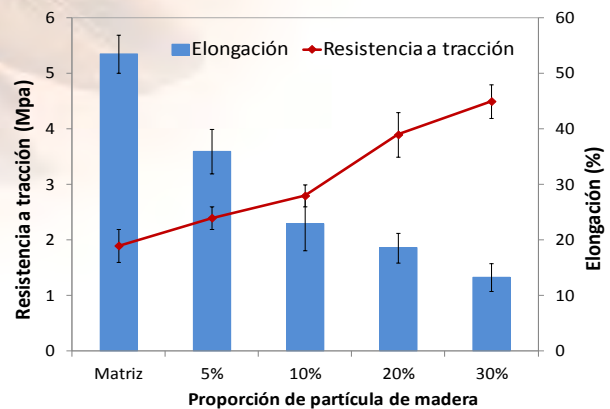


Figura 4. Resultados de la resistencia a tracción y el porcentaje de elongación de la matriz y biocompuestos

Microscopia electrónica de barrido

La Figura 5 muestra las micrografías (SEM) de la superficie de fractura de las probetas ensayadas a tracción de los compósitos con 5% (A), 10% (B), 20%(C), y 30% (D) de proporción de partículas de madera de eucalipto. La matriz presenta una superficie homogénea, con pocos espacios vacíos por desprendimiento de las partículas. Existe buena interacción madera-matriz, lo que comprueba el efecto de refuerzo de la madera.



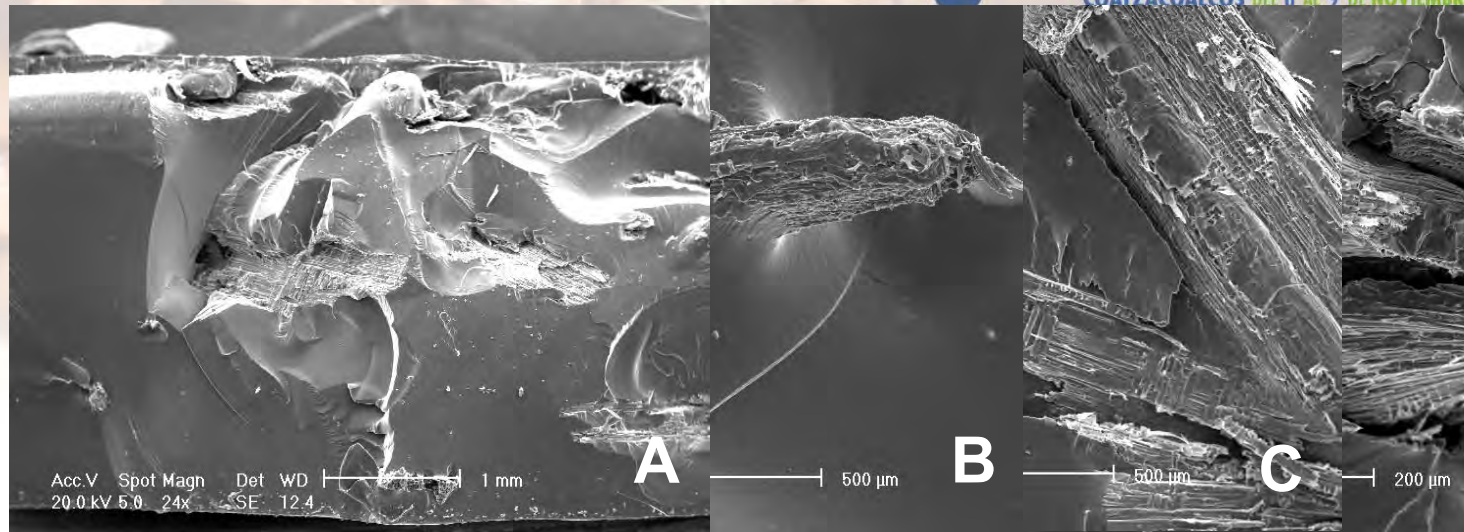


Figura 5. Micrografías MEB de la superficie de fractura de cuerpos de prueba ensayados a tracción

Conclusiones

La incorporación de partículas de madera de eucalipto en la matriz de almidón termoplástico mejoró las propiedades mecánicas; la resistencia a tracción y el módulo de elasticidad aumentaron gradualmente, mientras que la elongación disminuyó conforme aumentó la proporción de madera en la matriz de almidón. El porcentaje de absorción de agua disminuyó conforme aumentó la cantidad de madera. La velocidad de absorción de humedad fue rápida en los primeros 6 días y luego tendió a al equilibrio. La matriz presentó mayor contenido de humedad que los compósitos. La microscopía electrónica y microscopía óptica mostraron buena adherencia en la interface (madera-matriz) y distribución homogénea de la madera en la matriz.

Referencias

- [1] E. Corradini; L. C. de Moraes; M. Rosa; S. E. Mazzetto; L.H.C. Mattoso; J.A.M. Agnelli. A preliminary study for the use of natural fibers as reinforcement in Starch-gluten-glycerol matrix. *Macromol. Symp.*, 245-246, 558-564 (2006).
- [2] F. Vilaseca; J.A. Mendez; A. Pelach; M. Llop; N. Cañigüeral; J. Girones; X. Turon; P. Mutjé. Composite materials derived from biodegradable Starch polymer and jute strands. *Process Biochemistry*, 42, 329-334 (2007).
- [3] K. Petersen; V.P. Nielsen; G. Bertelsen; M. Lather; M.B. Olse; N.H. Nilsson; G. Mortensen. Potential of biobased materials for food packaging. *Food Science & Technology*, 10, 52-68 (1999).



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

- [4] A. Alemdar; M. Sain. Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. *Composites Science and Technology*, 68, 557-565 (2008).
- [5] U. Funke; W. Bergthaller; M. G. Lindhauer. Processing and characterization of biodegradable products based on starch. *Polymer Degradation and Stability*, 59, 293-296 (1998).
- [6] X. Ma; J. Yu; J.F. Kennedy. Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites. *Carbohydrate Polymers*. 62, 19-24 (2005).
- [7] C. M. O. Müller; J. B. Laurindo; F. Yamshita. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. *Carbohydrate Polymers*. 77, 293-299 (2009).
- [8]. J.L. Guimarães; F. Wypych; C.K. Saul; L.P. Ramos; K.G. Satyanarayana. Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil. *Carbohydrate Polymers*, 80, 130-138 (2010).
- [9] M. Gáspár; Z. Benko; G. Dogossy; K. Reczey; T. Czigany. Reducing water absorption in compostable starch-based plastics. *Polymer Degradation and Stability*, 90, 563-569 (2005).



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



Composite plástico-madera, utilizado en restauración de esculturas de madera

Pedro Pico Brizuela^a, José Álvaro Zarate Ramírez^a, Nora Beatriz Ramos Ponce^a, María Guadalupe Lomelí Ramírez^b, *Salvador García Enriquez^{b,c}

^aEscuela de Conservación y Restauración de Occidente, Analco No. 285 Barrio de Analco, C.P.44450, Guadalajara, Jal. México.

^bDepartamento de Madera Celulosa y Papel, Universidad de Guadalajara, Km 15.5 Carretera Nogales, Zapopan, Jalisco, México.

^cIngeniería-Básicas, Centro de Enseñanza Técnica Industrial. Nueva Escocia 1885, Col. Providencia 5ta sección, C.P.44638 Guadalajara, Jalisco, México.
*sgarcia@ceti.mx

RESUMEN

Para la restauración de una escultura en madera policromada es fundamental conocer la técnica de manufactura, al igual que su estado de conservación. Uno de los principales problemas es el ataque de insectos xilófagos, los cuales generan oquedades a través de la estructura, debilitando fuertemente las propiedades mecánicas de la pieza. Una alternativa en la restauración de las piezas dañadas es la utilización de composites plástico-madera. El Poli(etil metacrilato-co-metil acrilato) fue disuelto en etanol y mezclado con partículas de pino en composiciones de 67/33, 64/36 y 61/39 % en peso respectivamente. El mezclado se realizó de forma manual, después del mezclado se dejó evaporar el solvente. Los tres composites presentaron buen manejo durante su manipulación, previo a la evaporación del solvente. Se observó un aumento en el Módulo de Young, Elongación Máxima y Esfuerzo Máximo de Deformación al incrementar la cantidad de partículas de madera y disminuir la cantidad de la matriz polimérica.

Introducción

La madera por naturaleza orgánica puede estar sometida a diversos agentes biológicos que la pudren y la destruyen cuando existen las condiciones necesarias para su desarrollo, esta susceptibilidad varía según la especie y las condiciones de servicio, por ejemplo, la madera con bajo contenido de humedad, tiene menos riesgo de ser dañada que la que se encuentra en contacto con el suelo o en ambientes húmedos, por esta razón es indispensable la protección contra estos agentes. En la madera pueden existir oquedades por naturaleza o generadas durante su proceso de secado. [1,2]





El estado de conservación de la obra y sobre todo la ubicación de la pieza, son los aspectos más notables a la hora de facilitar un ataque de insectos xilófagos. Si una escultura se encuentra en una iglesia donde los bancos de madera están afectados por los insectos xilófagos, solo será cuestión de tiempo que también sean atacados. Por otro lado, hay que señalar que si la escultura ya posee agujeros de anteriores ataques o grietas debido a su mal estado de conservación o madera expuesta (sin base de preparación y policromía), se facilita al insecto el camino para que pueda depositar los huevos e infectar la obra nuevamente, siendo recomendable el sellado de todo orificio en la superficie[3].

En cada oquedad hay una oportunidad de vida para los organismos saproxílicos que son aquellos que dependen de madera muerta o dañada, savia, hongos de la madera o de cualquier otra especie saproxílica, durante alguna parte de su ciclo de vida [4]. Por lo tanto, en cada oquedad se desarrolla una auténtica comunidad cuyos miembros interactúan entre sí, pudiendo convivir en oquedades del mismo agujero organismos con múltiples formas de vida: saproxilófaga, xilófaga, xilomicetófaga, depredadora, parásita, mutualista, etc. Destacando la actividad xilófaga de los isópteros [5], comúnmente llamados termitas, capaces de consumir el interior de una escultura, dejando solamente una delgada lámina de madera que sostiene a los demás estratos de la forma escultórica. El Composite Plástico Madera procede de una intervención realizada en el Seminario Taller de Restauración de Escultura Policromada [6], donde se empleó como material de relleno una de las 3 mezclas caracterizadas en esta investigación.

Metodología

Se utilizó un copolímero comercial denominado Paraloid-B72, de la marca Rohm and Hass. Este es un copolímero 70% etil metacrilato y 30% metil acrilato. El cual fue solubilizado en etanol, una vez que se observó solubilidad total se realizaron mezclas con 3 porcentajes distintos de partícula de madera de pino que pasaron la malla 100. Los composites finales fueron 33/67, 36/64, 39/61 % en peso de madera/paraloid B72. Estas mezclas fueron expuestas a la intemperie para volatilizar el solvente, al contar con una mezcla aun fluida se deposito en moldes para la generación de probetas para los ensayos mecánicos de tracción, flexión y compresión de acuerdo a las normas ASTM D638, ASTM D790 y ASTM D 4762 respectivamente, dejando evaporar el solvente hasta lograr peso contante.

Resultados

Se lograron generar 3 composites, los cuales presentaron buen manejo durante su manejo, previo a la evaporación del solvente. Respecto a las prueba mecánicas se observó un aumento en el Módulo de Young, Elongación Máxima y Esfuerzo Máximo de Deformación al incrementar la cantidad de partículas de madera y disminuir la cantidad de la matriz polimérica. En la tabla 1 se muestran los valores para estos ensayos realizados. En relación a la Flexión todos los composites se deformaron más del 5 %, por lo que los datos del modulo de Flexión y esfuerzo máximo de Flexión se reportan en este punto.





Las propiedades mecánicas de un material polimérico dependen fuertemente del peso molecular, del proceso de transformación y obtención de probetas. En la tabla 1 se muestran los valores para la resistencia máxima a la tracción, elongación máxima, módulo de Young, resistencia máxima a la flexión, deflexión máxima, módulo de flexión, resistencia máxima a la compresión y módulo elástico.

Tabla1 Ensayos mecánicos

Muestra	Tracción			Flexión			Compresión	
	σ Esfuerzo Máximo (MPa)	Deformación Máxima (%)	E Módulo de Young (GPa)	σ Esfuerzo Máximo (MPa)	D Deflexión Máxima (%)	ϵB Módulo Flexión (GPa)	Resistencia Máxima a la compresión (MPa)	Módulo elástico (GPa)
33/67*	5.9 ± 0.4	0.56 ± 0.04	23.6 ± 1.8	23.8 ± 0.8	5.0	5.23 ± 0.24	56.2 ± 2.4	1.35 ± 0.09
36/64*	7.2 ± 0.6	0.76 ± 0.03	47.6 ± 2.1	24.1 ± 1.1		8.54 ± 0.41	53.9 ± 1.6	1.28 ± 0.06
39/61*	8.1 ± 0.5	0.84 ± 0.04	53.3 ± 2.2	26.1 ± 1.0		9.87 ± 0.50	49.9 ± 3.1	1.26 ± 0.07

% en peso de madera/paraloid B72

En la figura 1 se puede observar la tendencia que muestran los composites en función de la cantidad de madera utilizada. Al incrementar la cantidad de madera se incrementa el esfuerzo máximo, aun cuando la cantidad de madera entre uno y otro composite varía 3 %. Estadísticamente entre el composite de 36 y 39 % de madera el esfuerzo es similar. En la literatura existen trabajos que reportan composites con variaciones del 10 y 20 % de la cantidad de madera utilizada, por lo cual, para este trabajo no podemos ampliar la tendencia lineal hacia composites con menor o mayor cantidad de madera.

En la Figura 2 se muestra la tendencia de los composites a la deformación máxima, la cual es a mayor cantidad de madera mayor es la deformación alcanzada por los composites. Esto puede ser debido a que las partículas de madera pueden actuar como poros en el material, promoviendo la capacidad de deformación, pero manteniendo la dureza y fragilidad del material.

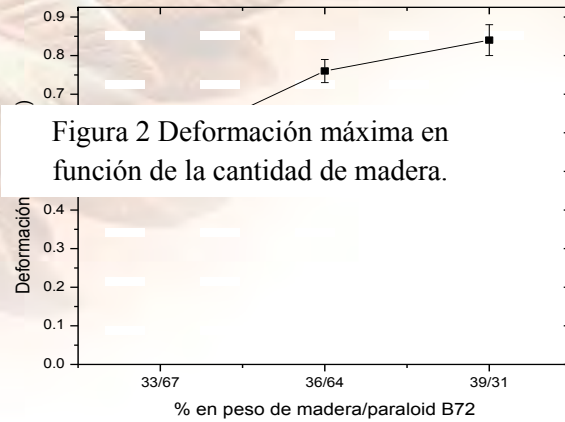
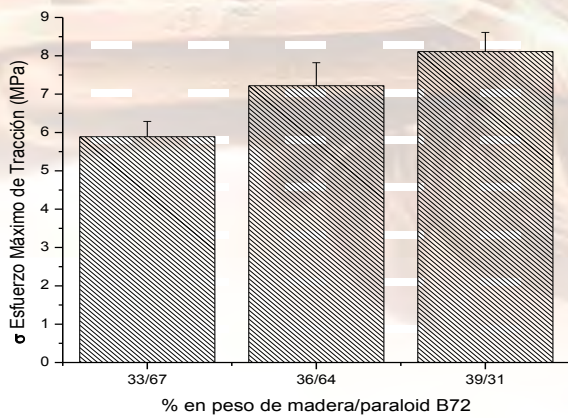


Figura 2 Deformación máxima en función de la cantidad de madera.

En la Figura 3 se muestra la tendencia del módulo de Young en función de la cantidad de madera. En ella se puede observar como al incrementar la cantidad de madera el módulo se incrementa, grandemente del 33 al 36 % y en menor grado al 39 % de partículas de madera. Esto es indicativo que al incrementar la cantidad de ma

En la Figura 4 se muestra el comportamiento de la resistencia a la tracción en función de la cantidad de madera en el composite. Respecto a la resistencia a la tracción, los casos se incrementa al aumentar la cantidad de madera, lo cual habla de que existe una penetración de la matriz polimérica en las partículas de madera, es decir se ancla de manera adecuada la matriz con las partículas de madera. La deflexión en todos los casos fue mayor al 5 %, por lo que los resultados presentados corresponden a este punto de la curva de esfuerzo deformación.

En la Figura 5 se puede ver la tendencia de la resistencia máxima a la compresión. De manera general, la disminución de la resistencia a la compresión se debe a que los rellenos o cargas, se encuentran en forma de aglomerados, por lo cual durante la aplicación de la carga en estos aglomerados se pueden propagar grietas y el material entonces se fracturan más fácilmente.

Figura 1 Esfuerzo máximo en función de la cantidad de madera utilizada.



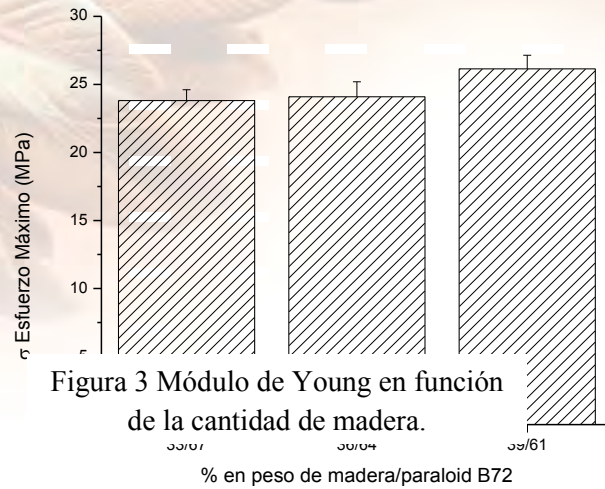
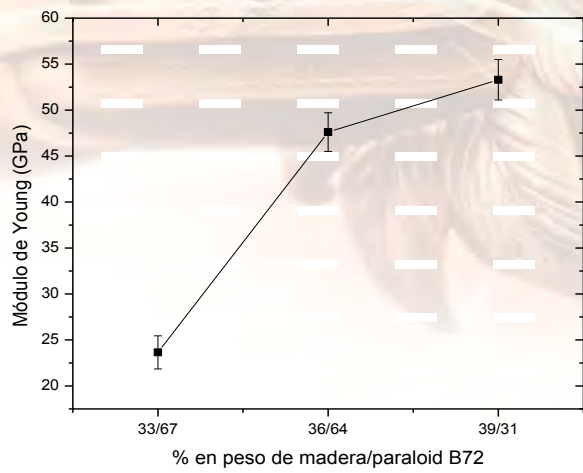


Figura 3 Módulo de Young en función de la cantidad de madera.



Figura 4 Esfuerzo máximo de flexión en función de la cantidad de madera.

Figura 5 Resistencia máxima a la compresión en función de la cantidad de madera.



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



Conclusiones

El proceso de obtención de los composites, influye fuertemente en las propiedades mecánicas finales. Los composites plástico-madera, son un amplio mercado de materiales que pueden ser utilizados como rellenos de oquedades, en la restauración de esculturas policromáticas de madera, atacadas por insectos xilófagos.

Referencias

1. Robles, F. F.; y Echenique, R. *Ciencia y tecnología de la madera*. Textos Universitarios. Veracruz, México. 1993.
2. Rowell, R. M.; Pettersen, R.; Han, J. S.; Rowell, J. S. y Tshabalala, M. A. *Cell Wall Chemistry*. En Roger M. Rowell (ed). *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. CRC Press. 2005.
3. Zabel, R. A., and Morrell, J. J. *Wood Microbiology: Decay and Its Prevention*. Academic Press, San Diego, CA. 1992
4. Speight, M.C.D. *Saproxilyic invertebrates and their conservation*. Strasbourg (France): *Nature and Environment Series*, No. 42. 1989.
5. Plenderleith, Harold J "La conservación de antigüedades y obras de arte" Versión en español. Instituto Central de Conservación y Restauración de arte, arqueología y etnología. Ministerio de Educación y ciencia. Valencia. 1967.
6. http://www.ecro.edu.mx/escultura/cristo_colorin.pdf



Waters
THE SCIENCE OF
BLE™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



Obtención y Caracterización de Materiales Compuestos de Nanotubos de Carbono y Polimetacrilato de Metilo

Otilio Zetina-Hernández, Santiago Duarte-Aranda, Gonzalo Canché-Escamilla

Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C. Unidad de Materiales

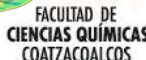
Calle 43 No. 130 Col. Chuburná de Hidalgo, Mérida, Yucatán, C.P. 97200., MÉXICO

RESUMEN

En este trabajo, se obtuvieron materiales compuestos de nanotubos de carbono (NTC) y una matriz de polimetacrilato de metilo (PMMA) usando una cámara de mezclado. Se estudió el efecto de la velocidad de mezclado (60 y 80 rpm) y del contenido de NTC (4, 6 y 8%) sobre las propiedades mecánicas a tensión y eléctricas de los materiales compuestos, así como la distribución de los NTC en el material compuesto mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Se observó que el incremento en el contenido de NTC en los materiales compuestos resultó en una disminución gradual de la resistencia a la tensión debida a la pobre interacción interfacial, pero un incremento de la rigidez del material compuesto. La conductividad eléctrica de los materiales compuestos se incrementó en más de 14 órdenes de magnitud con respecto a la conductividad del PMMA, aún para el menor contenido de NTC, indicando que se estaba arriba del nivel de percolación. No se observó un efecto notable de la velocidad de mezclado sobre las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, aunque la conductividad fue más alta para los materiales obtenidos con la mayor velocidad de mezclado. Este comportamiento se puede atribuir a una mejor distribución de los NTC en la matriz, como se apreció en las microfotografías de MEB, cuando se utilizó una mayor velocidad de mezclado.

1. Introducción

Desde principios de los 90's, el uso de NTC como refuerzo en materiales compuestos poliméricos ha mostrado un creciente interés debido a las características muy específicas y atractivas de estas nanoestructuras; tales como su conductividad eléctrica y sus altas propiedades mecánicas y térmicas [1,2]. Los estudios han desarrollado teorías que explican la transferencia de estas propiedades al material compuesto [3] y muchos de ellos se han enfocado a aplicaciones tales como la creación de nuevos nanomateriales ultra resistentes [4]. La incorporación de los NTC a la matriz puede realizarse por tres formas principales: disolución, polimerización in situ del monómero en presencia de los NTC y mezclado en fundido a temperaturas elevadas, el cual es el método más compatible con los procesos industriales actuales [1,2]. Sin embargo, en cualquiera de ellos debe inducirse una buena adhesión interfacial para que se produzca la transferencia de las propiedades de los NTC al material compuesto [5].





En este trabajo se obtuvieron materiales compuestos mediante el mezclado en fundido de la matriz de PMMA y los NTC. Los materiales se moldearon por compresión y calentamiento para obtener especímenes en los que se llevó a cabo la caracterización mecánica y eléctrica.

2. Procedimiento Experimental

Material

Se emplearon nanotubos de carbono de pared múltiple de la marca de Cheap Tubes Inc, EUA (SKU-030106), con pureza >95%, diámetro externo de 30-50 nm, diámetro interno de 5-15 nm y longitud de 10-20 μm (datos provistos por el proveedor). El Polimetacrilato de metilo H15-002-00 CRISTAL de alta temperatura de servicio y baja fluidez, se obtuvo de Plastiglas de México.

Obtención y caracterización de los materiales compuestos PMMA/NTC

Los materiales compuestos se obtuvieron mediante fundido en una cámara de mezclado Brabender acoplada a un Plasti-Corder. Se usó una temperatura de 190°C y velocidades de 60 y 80 rpm, con un tiempo de mezclado de 10 minutos. Se obtuvieron materiales con porcentajes de 4, 6 y 8% en peso de NTC, los que se comprimieron en una prensa de laboratorio marca Carver a una temperatura de 190 °C y 5 toneladas de presión durante 10 minutos, para obtener láminas de de 1 mm de espesor. Se obtuvieron probetas de los laminados de acuerdo a la norma ASTM D-638 y se evaluaron mediante pruebas de tensión usando una máquina universal de pruebas Shimadzu AGI-100, con una velocidad de cabezal de 1 mm/min. De los laminados también se obtuvieron probetas con dimensiones de 1 x 5 x 30 mm (Figura 1), los que se emplearon para la caracterización eléctrica usando un electrómetro Fluke 289. Los extremos de cada muestra se recubrieron con tinta de plata para mejorar el contacto con los electrodos del equipo de medición, con el cual se registró resistencia eléctrica de los materiales. La distribución de los NTC en los materiales compuestos se obtuvo mediante al observación de la superficie de fractura criogénica de los materiales usando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6360LVC. se caracterizó la estabilidad térmica de los materiales compuestos empleando una balanza termogravimétrica TGA-7 Perkin Elmer de 50 a 700°C a 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

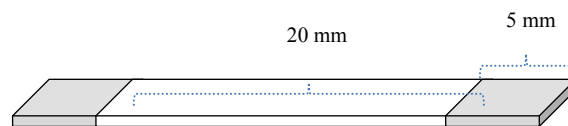


Figura 1. Especímenes para determinación de conductividad eléctrica.



3. Resultados y discusión

Caracterización mecánica a tensión.

Como se observa en la Figura 2, la incorporación de los NTC en la matriz de PMMA resulta en un incremento en el módulo de Young de los materiales compuestos, debido a las altas propiedades mecánicas de los NTC. Sin embargo, el esfuerzo máximo y la deformación de los materiales compuestos disminuyen rápidamente con el contenido de NTC, obteniéndose valores de 38 MPa para la resistencia a flexión y de 5 % de deformación para contenidos tan bajos como el 4% de NTC. A contenidos mayores, se observa una disminución más ligera de dichas propiedades. Este comportamiento se debe a la pobre interacción de los NTC con la matriz de PMMA, lo que facilita la formación de microgrietas y por lo tanto daños prematuros durante la el ensayo mecánico, lo que resulta en bajos valores de resistencia y de deformación de los materiales estudiados [6]. No se observó un efecto notable de la velocidad de mezclado sobre las propiedades de los materiales compuestos, lo que se atribuye a que se obtuvo una buena dispersión de los nanotubos (Figura 3) aún a la más baja velocidad de mezclado (60 rpm). Esta mejor distribución se atribuye a la alta viscosidad de fundido del PMMA que junto con la alta tasa de corte generada en la cámara de mezclado, facilitan la incorporación de los NTC en la matriz fundida de PMMA.

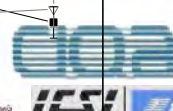
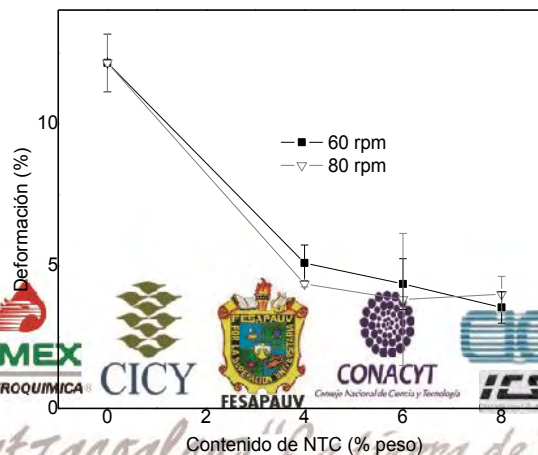
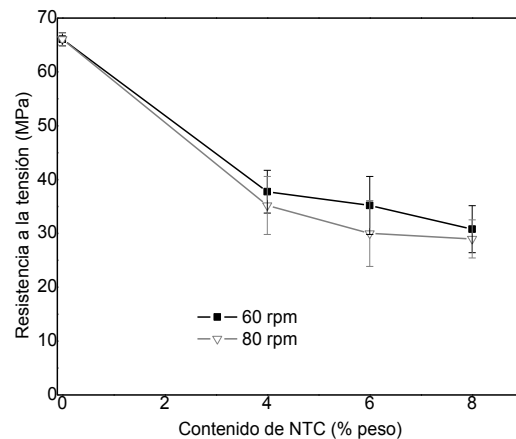
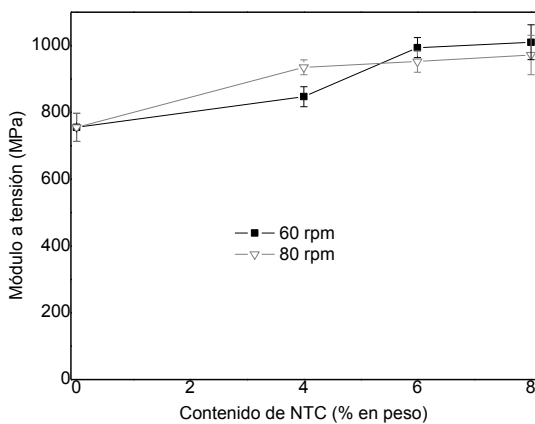




Figura 2. Propiedades mecánicas a tensión de los materiales compuestos de PMMA/NTC.

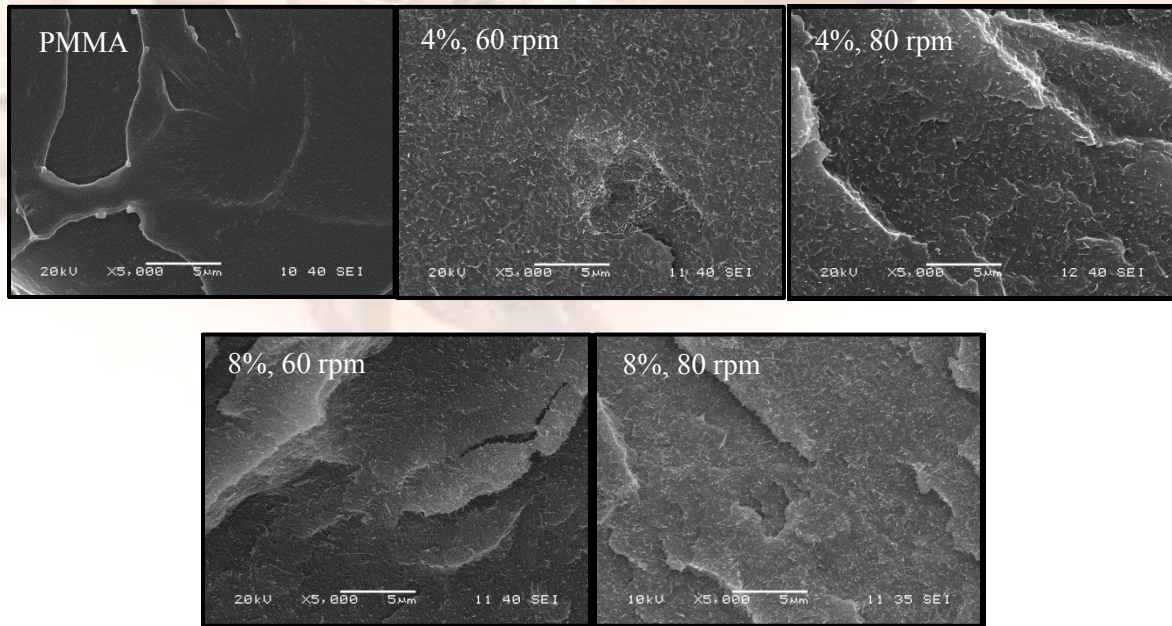


Figura 3. MEB de la superficie de fractura a tensión de materiales compuestos PMMA/CNT.

Determinación de la conductividad eléctrica de los materiales compuestos.

En la Figura 4 se observa que la conductividad de los materiales compuestos se incrementó notablemente a partir del 4% en peso de NTC, con respecto a la conductividad del PMMA. A contenidos mayores solamente se observó un ligero incremento de a conductividad. Este comportamiento indica que se está arriba del nivel de percolación. Aunque la velocidad de mezclado no tuvo un efecto significativo en el incremento en la conductividad con respecto a la matriz de PMMA, los materiales obtenidos usando la mayor velocidad de mezclado presentan valores más altos de conductividad.

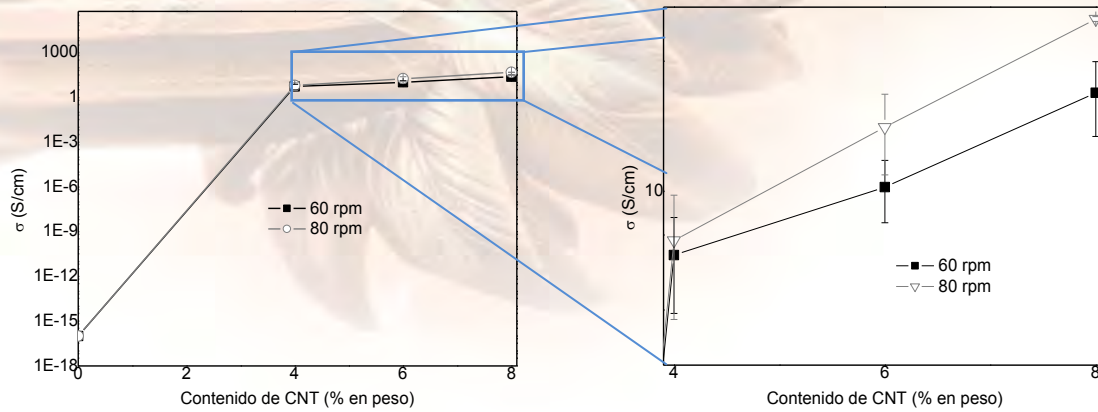


Figura 4. Conductividad eléctrica de materiales compuestos PMMA-NTC.

Caracterización Termogravimétrica

Se observó una descomposición principal entre 350-450°C, con masas residuales que corresponden al contenido de NTC de los materiales compuestos. Se observó un efecto de estabilización térmica debido a interacciones entre los NTC y los radicales del PMMA generados durante su degradación térmica [1]. Este efecto es notorio en el inicio de descomposición más tardío en los materiales compuestos (Figura 5).

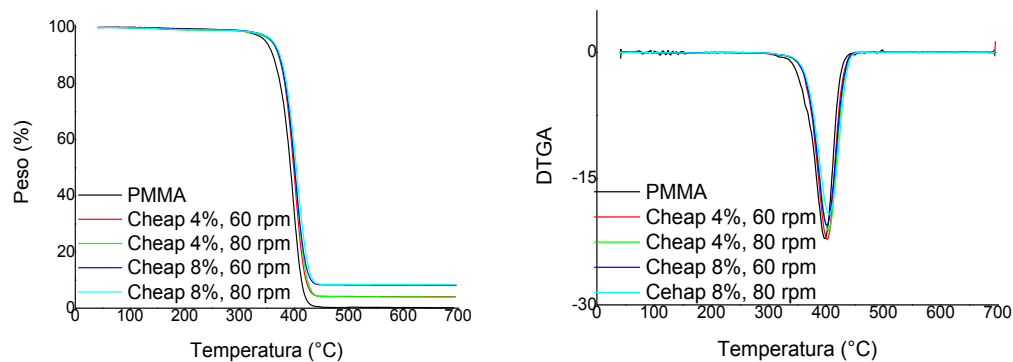


Figura 5. Estabilidad térmica de materiales compuestos de NTC/PMMA.

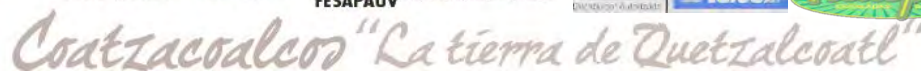


4. Conclusiones

Se obtuvieron materiales compuestos de matriz de PMMA y NTC con diferentes porcentajes de NTC. El contenido de NTC incrementa la rigidez del material, pero también resulta en una menor resistencia a tensión debido a la pobre interacción entre los NTC y la matriz de PMMA. La alta viscosidad de fundido de la matriz de PMMA facilita la dispersión de los NTC obteniendo altos valores de conductividad aún a los más bajos contenidos de NTC (4%) estudiados en este trabajo. No se observó un efecto de la velocidad de mezclado sobre las propiedades mecánicas, pero sí un ligero incremento en la conductividad cuando se usó la más alta velocidad de mezclado.

5. Referencias

- [1] Chantal Semaan, Alain Soum. Polym. Bull. 70:1919-1936, (2013).
- [2] A. M. Ádámné, K. Belina. Int J. Mater Form. Suppl 1: 591-594, (2008).
- [3] Josef Z. Kovacs, Kjer Andresen, Jan Roman Pauls, Claudia Pardo García, Michael Schossig, Karl Schutle, Wolfgang Bauhofer. Carbon 45, 1279-1288, (2007).
- [4] X.Q. Feng, D.L. Shi, Y. G. Huang, K.C. Hwang. G.C. Sih (ed) Springer, 103-139, (2007).
- [5] Sand-Do Lee, Oh-jin Kwon, Byoung Chul Chun, Jae Whan Cho, and Jong-Shin Park. Fibers and Polymers, Vol. 10, No. 1, 71-76, (2009).
- [6] M. P. Álvarez, V. H. Poblete, P. A. Rojas, A. Peñaloza y V. M. Fuenzalida. Congreso SAM/CONAMET, 1198-1204, 2007.





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Utilización del hule de llantas en desuso, en la obtención de nuevas formulaciones ahuladas

Luis Alejandro Medina Arreguin^a, María Teresa Hajar Estrada^a, I. Reyes-González^b, M. Díaz-Hernández^c; *S. García-Enriquez^d.

^aManufactura de Plásticos, ^dIngeniería-Básicas, Centro de Enseñanza Técnica Industrial. Nueva Escocia No.1885, Guadalajara, Jalisco, México.

^bDepto. Ingeniería Química. CUCEI. Universidad de Guadalajara. Guadalajara, Jalisco, México.

^cCámara Regional del Hule y Látex del Estado de Jalisco. Guadalajara, Jalisco, México.

* sgarcia@ceti.mx

RESUMEN

Los hules vulcanizados, son redes tridimensionales por lo que no pueden ser fundidos para el moldeo y obtención de nuevos productos a base de estos materiales, dando nulas posibilidades al reciclado por fundición. Sin embargo realizando ataques químicos sobre la macromolécula del hule vulcanizado es posible incorporar hasta un cierto grado estos materiales a un nuevo proceso para la elaboración de materiales ahulados espumados y nucleares. Las llantas después de su vida útil, son acumuladas en grandes tiraderos, generando contaminación. Por sus componentes, pueden ser separados y reutilizados el acero, el nylon y el hule. En este trabajo reportamos la utilización de estos hules como un material de carga en nuevas formulaciones ahuladas. Se observó un buen manejo de las pastas durante el mezclado. El tiempo de vulcanizado fue de 9 minutos. Todas las mezclas durante el vulcanizado mostraron un buen corrimiento. La estabilidad de la formulación se logró con 48 horas de curado. Se observó una disminución menor al 20 % en las propiedades del módulo elástico, respecto al valor de la formulación de referencia, mientras que la resistencia máxima a la rotura y la elongación máxima se vio incrementada al incorporar una mayor cantidad de hule regenerado.

Introducción

En común en nuestra vida cotidiana el utilizar objetos que contienen una o varias partes hechas con el material frecuentemente llamado hule. Resulta evidente que, a cada uno de los cientos de miles de productos diferentes que genéricamente puede decirse que contienen hule, debe corresponder a una formulación ahulada diferente, la cual fue diseñada para desempeñar especificaciones exigidas por la aplicación a la que iba destinado cada uno de los productos ahulados. Las características de una formulación ahulada, son consecuencia directa de los componentes que participan en dicha formulación, de las interacciones entre ellos, y las particularidades históricas del procesado del material y del envejecimiento del producto terminado.



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología



tekel

Pumpas



FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



Una formulación típica de hule, presenta al menos una decena de componente en proporciones muy variadas, lo cual conlleva a que casi ninguno de los lotes obtenidos a nivel industrial sea 100 % reproducible [1]. Como parte de las investigaciones relacionadas a nuevas formulaciones ahuladas se han generado trabajos donde se estudian los efectos de cargas minerales [2], materiales orgánicos [3,4] y composites plástico-madera [5].

Los materiales ahulados después de haber perdido su vida útil, se convierten en un gran foco de contaminación ambiental. Por lo que se han desarrollado opciones para su reutilización. El hule regenerado se puede mezclar con hule virgen en aplicaciones tales como refulado de neumáticos (en capas que no vayan en el “piso”) o bien su uso como componente elastomérico para alfombras. Debido a la economía del hule regenerado y el ahorro de producción de hule sintético, el volumen de hule regenerado ha ido aumentando considerablemente en las últimas décadas, lo cual ha despertado una inquietud por desarrollar especificaciones uniformes para sustituir un gran parte de su polímero principal por regenerado, con un ahorro significativo de costos. Existen diferentes formas de reciclar hule, como el método comercial de regenerado para la producción de hule en forma de migajas ultra finas, la cual permite producir algunas capas de neumáticos y artículos moldeados sin irregularidades superficiales. En el caso del globo reciclado se ha reportado ya el uso de ese material en nuevas formulaciones [6], también ha sido reportado la utilización de hule microporoso de desecho en nuevas formulaciones [7].

Metodología

Se utilizó hule de desecho de llantas en desuso. En un molino de rodillos fue separado el acero, el material resultante fue triturado en un molino de cuchillas, manualmente fueron separadas las partes ahuladas del nylon. El acero y el nylon fueron desechados. La parte ahulada fue tamizada y se utilizaron solo las partículas que pasaron la malla 40. Las partículas grandes fueron nuevamente molidas. A las partículas se les dio un tratamiento termoquímico, adicionando un regenerador MDH-04 a 7.5 phr. La mezcla se introdujo en un reactor isotérmico a 140 °C durante 120 minutos. El producto de la reacción se dejó reposar durante 24 horas. Las partes de hule de llanta con y sin tratamiento fueron utilizadas directamente para obtención de la formulación ahulada. Para las cuales se varió la cantidad de hule virgen (natural/SBR 1502, 50/50%) y hule de llanta, manteniendo constante la cantidad de las demás cargas: caolín 120 phr, óxido de zinc 10 phr, ácido esteárico 2.1 phr, M.B.T. 2.0 phr, brea 3.8 phr y azufre 1.0 phr. Se mezclaron en un molino polymix 80 T, la mezcla se dejó reposar por 4 horas y después fue vulcanizada a 155 °C. Se cortaron probetas del tipo IV mediante suajado para el ensayo de tracción, realizándose en una máquina universal de ensayos mecánicos, de la marca UNITEC F. M., a una velocidad de estirado de 5 mm por minuto.





Resultados

Con el uso de un agente regenerador, se logró la incorporación de hasta un 60 % de hule de llanta de desecho en nuevas formulaciones ahuladas. Se obtuvieron un total de 7 formulaciones distintas, por triplicado cada una de ellas. Así mismo se obtuvieron dos formulaciones con hule de llanta sin tratamiento con 10 y 20 % de carga.

Durante el mezclado se observó que al incrementar la cantidad de hule de llanta la pasta se pegaba más a los rodillos dificultando el manejo de la pasta, por lo que al agregar un 70 % de hule de llanta, ésta ya no fue posible efectuar su mezclado de forma adecuada. El tiempo de vulcanizado fue de 8 minutos. Todas las mezclas durante el vulcanizado mostraron un buen corrimiento. Después del vulcanizado las nuevas formulaciones fueron estabilizadas a 80 °C durante 24 horas. En la tabla 1 se muestran los resultados de las pruebas mecánicas realizadas. En relación a las propiedades del módulo elástico, se observó una disminución menor al 15 % respecto al valor de la formulación de referencia, mientras que la resistencia máxima a la rotura aumento un 14 % y la elongación máxima se vio incrementada en un 140% al incorporar una mayor cantidad de hule regenerado.

Tabla 1. Propiedades mecánicas de las formulaciones ahuladas

Clave de la muestra*	Módulo de Young (MPa)	Resistencia Máxima a la Tracción (MPa)	Deformación Máxima (%)
50/00	81.6 ± 2.4	4584 ± 176	280 ± 11
45/10	82.7 ± 3.1	4690 ± 118	304 ± 12
40/20	81.0 ± 2.7	4780 ± 167	316 ± 14
35/30	81.4 ± 2.9	4808 ± 241	335 ± 12
30/40	78.3 ± 1.9	4914 ± 148	358 ± 11
25/50	75.4 ± 1.8	5136 ± 201	384 ± 12
20/60	70.2 ± 1.7	5223 ± 290	419 ± 13
45 10 ST	66.8 ± 2.1	3890 ± 152	265 ± 09
40 20 ST	50.1 ± 2.0	3284 ± 135	240 ± 11

*Nota: Los primeros dos dígitos de la clave corresponde a la cantidad de hule natural y de hule sintético virgen utilizado, los dos segundos dígitos son la cantidad de hule reciclado utilizado (en phr).

El módulo de Young en función de la cantidad de hule de llanta de desecho utilizado, estadísticamente fue similar a la formulación sin hule de llanta. Se observó que al agregar hule solo masticado, es decir sin tratamiento, el valor del módulo disminuye casi de forma lineal, siendo mayor la caída del valor a mayores cantidades de 20 phr.



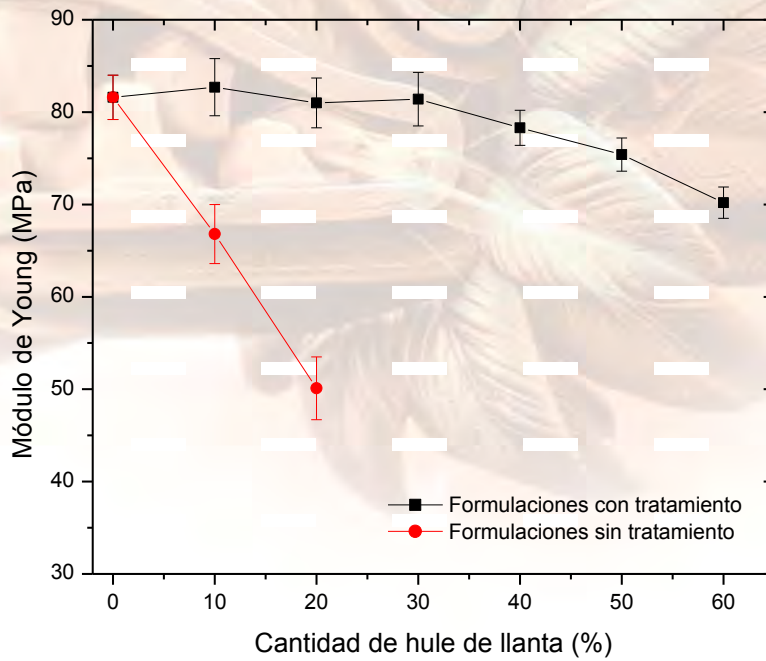


Figura 1 Módulo de Young en función de la cantidad de hule reciclado

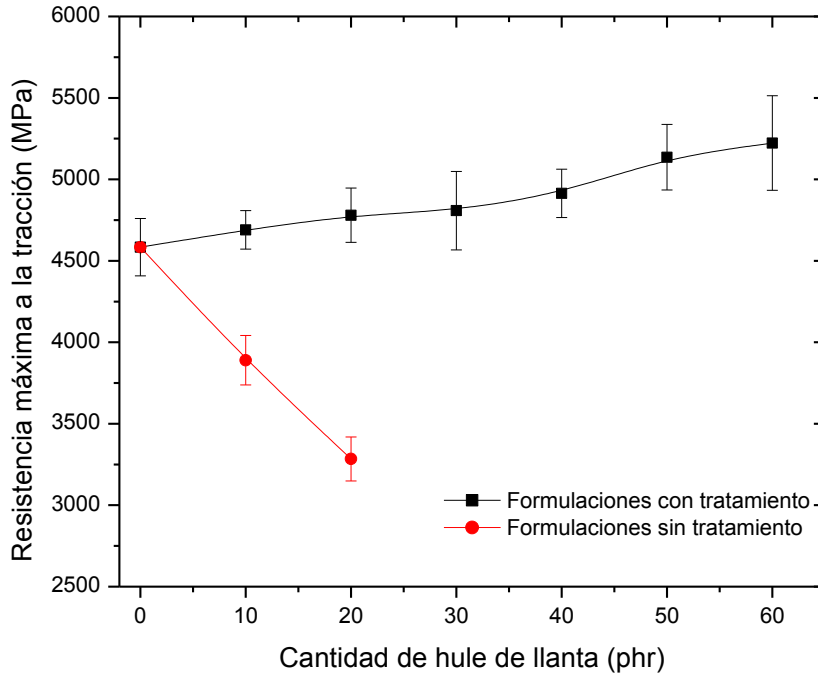


Figura 2 Resistencia máxima a la tracción en función de la cantidad de hule reciclado



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS COATZACOALCOS

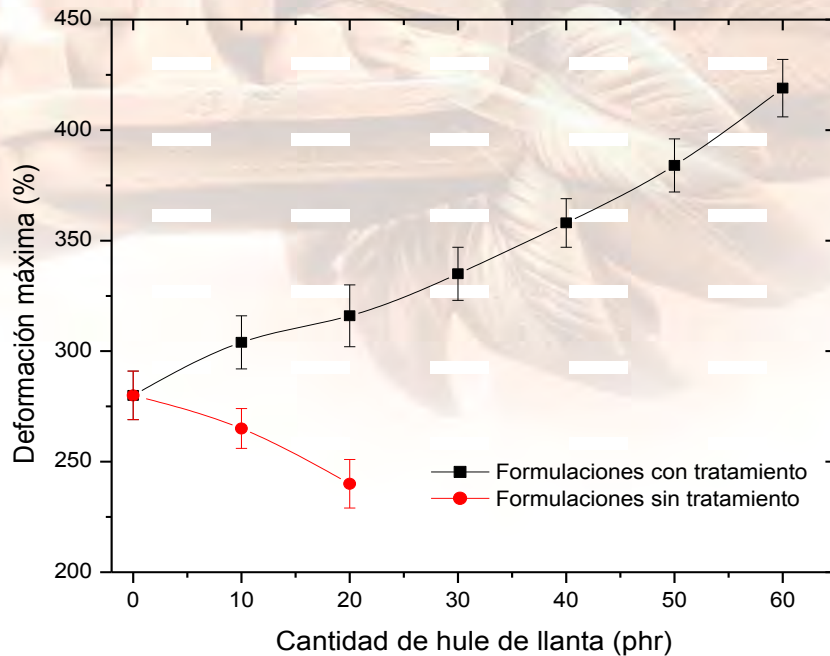


Figura 3 Deformación máxima en función de la cantidad de hule de llanta reciclado. Estadísticamente el valor del módulo se mantiene hasta formulaciones con 40 phr. A cantidades mayores el valor del módulo muestra una tendencia a bajar. En la Figura 2 se muestra la gráfica de la resistencia máxima a la tracción en función de la cantidad de hule de desecho utilizado. Se observó que para el hule reciclado sin tratamiento la resistencia máxima disminuye fuertemente conforme aumenta la cantidad de hule reciclado en la formulación. Para el caso de los hules tratados presentan un ligero aumento en el valor al incrementar la cantidad de hule reciclado y tratado, siendo a cantidades mayores a 40 phr que el valor es estadísticamente distinto al valor de la formulación sin hule reciclado. La deformación máxima en función de la cantidad de hule reciclado utilizado en las formulaciones mostro un incremento al utilizar hule tratado, y una disminución al utilizar el hule sin tratamiento. Se observó un aumento del 140 % en la formulación con 60 phr de hule reciclado con tratamiento, respecto a la formulación sin hule reciclado (ver Figura 3). El aumento de estas dos propiedades puede atribuirse a la regeneración del hule.

Conclusiones

Con un tratamiento termoquímico y el uso de un agente regenerador, se logró la incorporación de hasta un 60 % de hule de llantas de desecho en nuevas formulaciones ahuladas de tipo nuclear, manteniendo las propiedades del módulo, e incrementando el esfuerzo máximo y la deformación máxima respecto a las de la formulación base de hule virgen. Se observó mejores propiedades en las formulaciones con hule tratado que sin tratar en todas sus composiciones evaluadas.





Referencias

1. Ramos-Sánchez. Vulcanización y Formulación de hules. Limusa Noriega Editores. México, D. F. 1999.
2. Wagner, M. P. and Sellers, J. W. Kinetics of Filler-Polymer Interaction between Fine Particle Silica and SBR or Butyl Rubber. *Industrial and Engineering Chemistry*. 51 (8): 961-966. 1959
3. Leao, A. L.; Rowell, R. and Tavares, N. in *Science and Technology of Polymer and Advanced Materials*, P. N. Prasad ed. Plenum Press, New York, 1998.
4. Stael, G. C.; Tavares, M. I. B. and d'Almeida, J. R. M. Evaluation of sugar cane bagasse waste as reinforcement in eva matrix composite materials. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 40 (2): 217-223. 2001
5. Ismail, H. and Mega, L. The effects of a compatibilizer and a silane coupling agent on the mechanical properties of white rice husk ash filled polypropylene/natural rubber blend. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 40 (4): 463-478. 2001.
6. Langarica, J. 2005.
7. L. A. Medina, M. T. Hijar; I. Reyes, M. Díaz; S. García. Reutilización del hule de suelas microporosas en la obtención de nuevas formulaciones ahuladas. XXX Encuentro Nacional de La AMIDIQ 2013.



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013

COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Síntesis y caracterización de nanopartículas híbridas de sílica y polimetacrilato de metilo (PMMA) mediante polimerización en emulsión y su utilización en materiales compuestos dentales

G. Canché-Escamilla¹, S. Duarte-Aranda¹, M. Toledano²

¹Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C. Calle 43 No. 130, Col. Chuburná de Hidalgo, Mérida, Yucatán, 97200, MÉXICO

²Facultad de Odontología. Universidad de Granada. Campus Universitario de Cartuja s/n, Granada, 18071, ESPAÑA.

RESUMEN

El efecto de nanopartículas híbridas de sílica/PMMA sobre las propiedades de materiales compuestos dentales experimentales fue evaluado. La nanopartículas con núcleo de sílica y coraza de PMMA se obtuvieron mediante polimerización en emulsión. El espectro de FTIR de las nanopartículas híbridas mostró un pico intenso a 1730 cm^{-1} que corresponde al grupo carbonilo (C=O) del éster. La estabilidad térmica de las nanopartículas disminuye con el contenido de PMMA y la masa residual a 700 °C corresponde a la sílica presente en la nanopartícula. Se obtuvo un material compuesto mediante la dispersión de las nanopartículas (sílica o híbridas) en una resina de bisglidil dimetacrilato-trietilenglicol dimetacrilato (40/60), la pasta se colocó en un molde y se curó con luz ultravioleta. Durante la preparación de los materiales compuestos con nanopartículas híbridas, el monómero hincha a la coraza de PMMA y después del fotocurado se obtiene una red seminterpenetrada (semi-IPN) como matriz. Las propiedades de los materiales compuestos con nanopartículas híbridas dependen del contenido de relleno y de la cantidad de PMMA en la red semi-IPN. Para materiales compuestos con similares contenidos de sílica, los materiales con menor contenido de PMMA tuvieron los más altos módulos que aquellos en los que se usó solamente sílica como relleno.

Introducción

En los últimos años, el estudio de materiales compuestos híbridos (orgánicos-inorgánicos) se ha incrementado debido a sus potenciales campos de aplicación como plásticos o hules reforzados, sensores, etc. (1). El uso de estos materiales en restauraciones dentales se ha incrementado y ha llegado a ser popular en comparación con las tradicionales amalgamas metálicas, debido a sus ventajas como calidad estética, propiedades mecánicas y fácil manejo (2). Los materiales compuestos usado en restauraciones dentales consisten de una matriz continua polimérica (basada en dimetacrilatos) reforzada con un relleno inorgánico que puede variar en tipo, forma y tamaño (3). El uso de nanopartículas en estos compuestos puede mejorar la resistencia a uso, el módulo y la resistencia a flexión (4). Sin embargo, estas propiedades están grandemente influenciadas por la dispersión del nanorelleno en la matriz (5).



Coahuila de Zaragoza
Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"





Debido a la gran área superficial y a la superficie cargada de las nanopartículas inorgánicas, están presentes en forma de aglomerados y su dispersión en una matriz polimérica se dificulta a altos contenidos de relleno (6,7). Estos aglomerados pueden actuar como concentradores de esfuerzos y causar la falla del material (6,7)

Una forma de obtener una buena dispersión de nanopartículas inorgánicas en una matriz polimérica es mediante la mejora de la adhesión interfacial entre la partícula y el polímero, por lo que se han desarrollado partículas híbridas (partículas inorgánicas cubiertas por una coraza de polímero). La polimerización en emulsión o microemulsión ha probado ser un método efectivo para la obtención de este tipo de partículas. Aunque se han realizado muchos estudios para la obtención de partículas híbridas con núcleo de sílica, uno de los rellenos más utilizados en materiales dentales, su uso en materiales para restauraciones dentales es escaso (8).

En este trabajo se sintetizaron partículas híbridas de sílica recubiertas de una coraza de PMMA mediante polimerización en emulsión. Se evaluó la dispersión de las nanopartículas en la matriz y el efecto de la relación sílica/acrílico sobre las propiedades de materiales compuestos dentales.

Materiales y métodos

Se usaron nanopartículas de sílica con diámetros promedio de 40 nm de Evonik Industries AG. Se usó metacrilato de metilo (MMA) como monómero y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como surfactante en la obtención de las nanopartículas híbridas. Como iniciador se utilizó persulfato de potasio (KPS). Para los materiales compuestos se utilizaron como resina la mezcla de glicidil dimetacrilato (Bis-GMA) y el trietilenglicol dimetacrilato (TEGDMA). El sistema iniciador utilizado fue canforquinona (CQ) y el 4-etil-benzoato de dimetilamonio (EDMAB). Todos los reactivos fueron de Sigma-Aldrich.

Las nanopartículas híbridas se obtuvieron mediante polimerización en emulsión. Las nanopartículas de sílica se adicionaron a una solución de CTAB al 2%, se sonicaron durante dos horas a 50°C y posteriormente se adicionaron a un reactor de vidrio colocado en un baño de temperatura constante y provisto de agitador, condensador y entrada de nitrógeno. Se adicionó el MMA y se incrementó la temperatura a 70 °C. Se agregó el iniciador y la reacción se llevó a cabo durante 3 horas en atmósfera de nitrógeno. Las nanopartículas híbridas se recuperaron precipitando con metanol, se lavaron con metanol y se secaron en una estufa de convección. La conversión se determinó por el incremento en peso de las nanopartículas de sílica. Se determinó la morfología de las nanopartículas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Una gota del látex se diluyó con agua y se depositó sobre una cinta de grafito y se recubrió con una capa de oro para mejorar el contraste. Las nanopartículas híbridas se caracterizaron mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA) para verificar que se formó la coraza de PMMA.





Los espectros de FTIR se obtuvieron usando un espectrofotómetro Nicolet Protégé 460, en el rango de 4000 a 650 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y un promedio de 100 barridos. El análisis termogravimétrico se obtuvo en el rango de 30 a 700 °C usando un analizador Perkin Elmer, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y bajo atmósfera de nitrógeno.

Para la obtención de los materiales compuestos, las nanopartículas se mezclaron manualmente con la resina y se espatulearon hasta obtener pastas semitransparentes. La pasta se colocó en un molde de bronce en forma rectangular y se irradiaron usando una unidad dental de fotocurado. Se determinaron las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de acuerdo a la especificación ISO 4949. Barras de $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ se usaron para las pruebas de flexión en tres puntos, las muestras se acondicionaron durante 5 días en agua destilada a $37 \pm 1\text{ °C}$ en obscuridad previos a la prueba de flexión. La prueba se llevó a cabo en una máquina de pruebas universales (Instron) a una velocidad de cabezal de 1 mm/min . Se observó la superficie de fractura de las muestras de flexión usando un microscopio SEM.

Resultados y discusión

Las nanopartículas híbridas con núcleo de sílica y coraza de PMMA se obtuvieron mediante polimerización en emulsión usando nanopartículas de sílica como semilla. La conversión del polímero fue de 74 y 65% para las relaciones de alimentación sílica/MMA en el reactor de 50/50 y 70/30, respectivamente. Las nanopartículas obtenidas tuvieron relaciones sílica/PMMA de 57/43 y 78/22. En este proceso, el surfactante es absorbido sobre la superficie de la nanopartícula de sílica y forma una interfase hidrofóbica en la que se puede difundir el monómero de MMA, de tal forma que se forma una coraza de PMMA sobre la nanopartícula de sílica. Se puede observar que se mantiene la forma de las partículas y que éstas parecen menos aglomeradas (Figura 1).

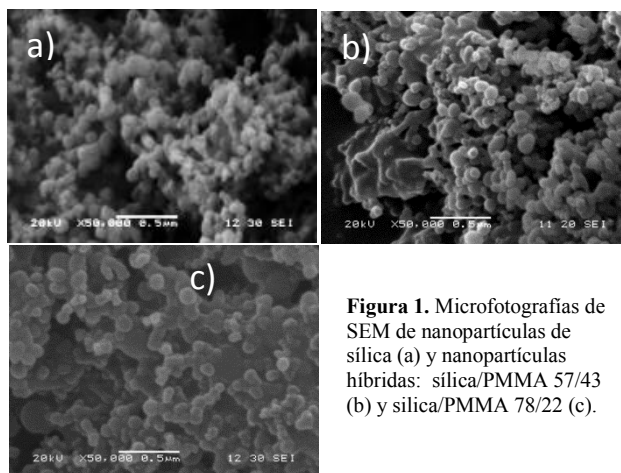


Figura 1. Microfotografías de SEM de nanopartículas de sílica (a) y nanopartículas híbridas: sílica/PMMA 57/43 (b) y sílica/PMMA 78/22 (c).

Los espectros de FTIR (Figura 2) de las nanopartículas híbridas muestran además de los picos característicos de sílica, a 1119 y 808 cm^{-1} , debido a los enlaces Si-O-C los picos característicos del PMMA. Se observa un pico muy intenso a 1730 cm^{-1} el cual es atribuido a la vibración del grupo carbonilo (C=O) así como un pico a 1120 cm^{-1} que corresponde la enlace C-O-C. La presencia del PMMA en las nanopartículas híbridas fue confirmada por TGA. En los termogramas de TGA (Figura 3) se observa que la sílica es térmicamente estable hasta 700 °C y solamente una pérdida del 2% de masa se

obtuvo a esa temperatura.

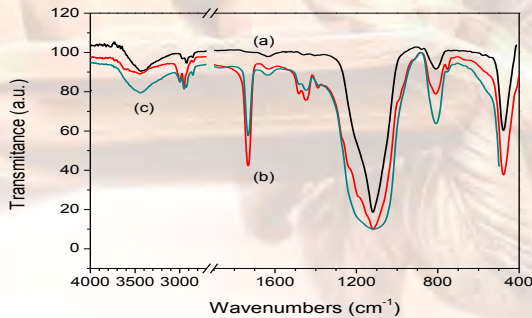


Figura 2. Espectro de FTIR de nanopartículas de sílica (a) y nanopartículas híbridas: b) sílica/PMMA 57/43, c) sílica/PMMA 78/22.

En las nanopartículas híbridas se observa que son estables hasta 300 °C cuando se observa una pérdida de masa, la que es atribuida a la descomposición de la coraza de PMMA; la descomposición principal ocurre a 390 y 400 °C para las nanopartículas híbridas 57/34 y 78/22, respectivamente. La masa residual a 700 °C corresponde a la sílica contenida en la nanopartícula híbrida.

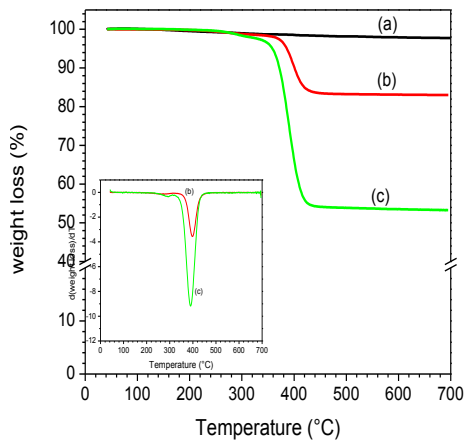


Figura 3. Termogramas de TGA y DTGA (inset) de las nanopartículas de sílica (a) y nanopartículas híbridas: b) sílica/PMMA 57/43, c) sílica/PMMA 78/22.

Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos obtenidos con nanopartículas de sílica ó híbridas sílica/PMMA como relleno y una resina de Bis-GMA/TEGDMA (40/60) se muestran en la tabla 1. La resistencia a flexión aumenta con el contenido de sílica y se obtuvo valor de máximo (56 MPa) con un contenido de sílica del 30%. Después de esta cantidad la resistencia a la flexión disminuye. El módulo a flexión también aumenta con el contenido de sílica y un módulo de 3091 MPa se obtuvo para el material compuesto con 40% de sílica. En este trabajo, la cantidad máxima de nanopartículas de sílica que se pudo incorporar en la matriz fue 40% w/w. A valores más altos de partículas, la resina no puede mojar las nanopartículas. Las propiedades mecánicas de materiales compuestos preparados con

nanopartículas híbridas sílica/PMMA dependen tanto del contenido de relleno como de la cantidad de PMMA en la matriz. Los materiales compuestos con nanopartículas híbridas (78 sílica/22 PMMA) tienen un módulo más alto que los compuestos con la misma cantidad de sílica, lo que puede atribuirse a una mejor dispersión las primeras en la matriz (Figura 4).





Tabla 1. Propiedades mecánicas de materiales compuestos después de acondicionamiento en agua (37 ± 1 °C) por 5 días.

Muestra	Composición del material compuesto (% w/w)			Propiedades mecánicas a flexión	
	Resina BGMA/TEGDMA	Silica	PMMA	Resistencia (MPa)	Módulo (MPa)
Silica	80	20.0	---	51.6 ± 3.3	2272 ± 81
	70.0	30.0	---	56.7 ± 4.8	2322 ± 270
	60.0	40.0	---	48.3 ± 3.4	3091 ± 102
Silica/PMMA 57/43	60.0	23.0	17.0	25.8 ± 5.7	1528 ± 87
	50.0	28.7	21.3	29.8 ± 5.8	1838 ± 145
Silica/PMMA 78/22	60	31.2	8.8	22.6 ± 3.1	2694 ± 128
	48.7	40.0	11.3	20.7 ± 3.9	3968 ± 185
	40	46.8	13.2	24.5 ± 2.8	4464 ± 209

Por otro lado, el material compuesto con más PMMA en la matriz (nanopartículas 57silica/43PMMA) muestra el módulo más bajo. Este comportamiento se puede explicar si consideramos que la matriz, en el material compuesto con nanopartículas híbridas, es una red semi-interpenetrating (semi-IPN). Durante la preparación de nanocompuestos, la resina hincha la coraza de PMMA de tal manera que después de la fotopolimerización las cadenas de PMMA están enredadas en la red entrecruzada, por lo que a mayor contenido de PMMA en la matriz semi-IPN el número de entrecruzamientos disminuye y se obtiene una matriz con menor módulo. En la figura 4a se observa que las nanopartículas de sílica no se distribuyen homogéneamente y se pueden apreciar aglomeraciones de las nanopartículas, así como los agujeros dejados por estos aglomerados. Una mejor dispersión y humectación por la matriz se observa en los materiales compuestos con nanopartículas híbridas (figura 4b), lo que puede explicar el valor más alto de módulo de estos materiales.

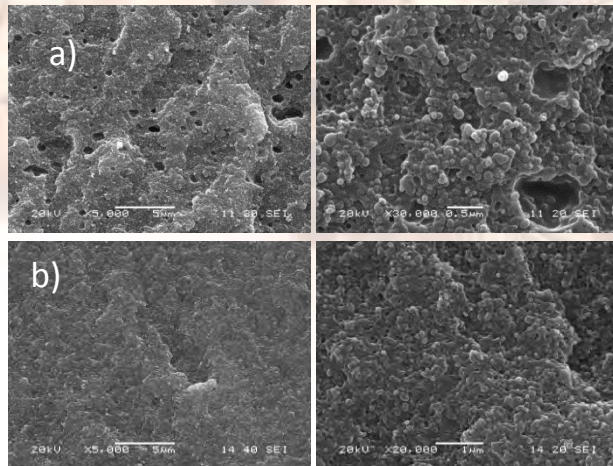


Figura 4. Microfotografías de SEM de la zona de fractura de las probetas de flexión de materiales compuestos con el mismo contenido de sílica (40%). Rellenos: a) sílica and b) sílica/PMMA (78/22)

Conclusiones

Las propiedades de las nanopartículas híbridas dependen de la relación de sílica/PMMA. La formación de la coraza de PMMA se confirmó por análisis de FTIR y TGA. Las microfotografías de SEM muestran una menor aglomeración de las nanopartículas. El uso de nanopartículas híbridas de sílica/PMMA, como relleno, en materiales compuestos dentales modifica sus propiedades térmicas y mecánicas, debido a la mejor dispersión de las nanopartículas y por la formación de una matriz semi-IPN entre la coraza de PMMA de la nanopartícula híbrida y la resina. Los materiales compuestos con nanopartículas híbridas con relación sílica/PMMA 78/22

tuvieron módulos más altos que los obtenidos con el mismo contenido de sílica. Un mayor contenido de PMMA en la coraza de las nanopartículas híbridas resulta en materiales compuestos con módulos más bajos debido a la menor cantidad de puntos de entrecruzamiento en la matriz.

Referencias

1. Matos CF, Galembeck F, Zarbin AJG. Carbon 50: 4685-4695, 2012.
2. Choi BH, Pham HT, Zhou Z, Chudnovsky A, Wu S. Composites Part B 43: 3182-3191, 2012.
3. Miao X, Zhu M, Li Y, Zhang Q, Wang H. Mater Int 22: 94-99, 2012.
4. Zhang H, Darvell BW. Dent Mater 28: 824-830, 2012.
5. Karabela M, Sideridou ID. Dent Mater 27: 825-835, 2011.
6. Miao X, Li Y, Zhang Q, Zhu M, Wang H. Mat Sci Eng C 32: 2115-2121, 2012.
7. Domingo C, Arcís RW, Osorio E, Osorio R, Fanovich MA, Rodriguez-Clemente R, M. Toledano. Dent Mater 19: 478-486, 2003.
8. Qu A, Wen X, Pi P, Cheng J, Yang Z. J. Colloid Interface Sci 317: 62-69, 2008.



Autoensamblaje de copolímeros anfífilicos en bloque por SPIN COAT. Determinación de las condiciones óptimas.

Ricardo Becerra Torres^{1,2}, Carlos Alberto Gallardo Vega¹, Enrique Díaz Barriga Castro³ Darío Bueno Baques¹, José Román Torres Lubian*².

Centro de Investigación en Química Aplicada, ¹Departamento de Materiales Avanzados, ²Departamento de Síntesis de Polímeros, ³Departamento de Microscopía. Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No.140, San José de los Cerritos, 25294, Saltillo, Coahuila, México. richi1208@hotmail.com

RESUMEN

Se muestra la obtención del autoensamblaje de copolímeros en bloque anfífilicos en película delgada. Poli(estireno)-b-Poli(metil metacrilato) (PS-b-PMMA) y Poli(estireno)-b-Poli(4 vinil Piridina) (PS-b-P4VP) y Poli(estireno)-b-Poli(tridecametilmetacrilato) disolución con THF o trifluorometil benceno para formar películas delgadas por la técnica Spin Coating, estas fueron soportadas en sustratos de silicio con una modificación superficial previa. Las películas delgadas fueron llevadas bajo técnicas que involucran el uso de métodos térmicos para alinear los copolímeros en presencia de disolventes apropiados.

El espesor de la película fue ajustado por los resultados de perfilometría, así como la humectación del sustrato por ángulo de contacto. El autoensamblaje de los copolímeros fue analizado por AFM. Se encontraron las condiciones óptimas para promover el autoensamblaje, tales como el disolvente en el ambiente y la temperatura de orientación. Los resultados muestran un orden estructural a largo alcance atribuido por el autoensamblaje, en un tiempo relativamente corto a comparación de otras técnicas.

Introducción.

El desarrollo de nuevos materiales magnéticos nanosestructurados es de suma importancia para la nanociencia, debido a que uno de los problemas principales al que se enfrentan los investigadores en el área consiste en obtener el control de orden de largo alcance en sus unidades estructurales, es decir establecer dominios magnéticos bien definidos. Esto es muy importante para poder determinar la potencial aplicación de los materiales magnéticos a un nivel nanométrico, ya sea en dispositivos como actuadores, sensores, memorias, válvulas de espín entre muchas otras [1]. El reto principal no es solo desarrollar materiales con ordenamiento en la nanoestructura, sino además, encontrar una forma de fabricación rápida, simple y flexible. Actualmente el autoensamblaje (self-assembly) ha generado interés dentro de la nanotecnología, debido a que, por medio de esta técnica se han desarrollado nanoestructuras funcionales a través de copolímeros anfífilicos en bloques (CPB) con el depósito de nanopartículas inorgánicas [2].





La ITRS (The International Technology Roadmap for Semiconductors) describe el autoensamblaje de los copolímeros en bloques como una tecnología innovadora emergente, lo cual provee nuevas estrategias para generar plantillas de alta resolución a una escala nanométrica [3]. El principio básico de esta tecnología radica en el corto rango de separación de fases de bloques químicamente distintos de una película polimérica, y con una selección de condiciones apropiada, se puede obtener morfologías y tamaño de dominios controlables desde la selección de la composición y naturaleza de los bloques, el peso molecular, el disolvente y co-disolventes utilizados, la concentración de las soluciones, las propiedades del sustrato en donde se deposita, etc. [4]

Un problema de diseño, con frecuencia está vinculado a la velocidad de ensamblaje. El ITRS edición 2007 estipula a continuación, “El tiempo neto requerido para partir y fijar un patrón debe de ser corto, por lo menos cuatro minutos” y, sin embargo, en procesos más convencionales de organización CPB, se ha reportado una etapa de tratamiento prolongada [5]. El tratamiento está directamente ligado al aumento en la movilidad del polímero mediante la elevación de la temperatura (tratamiento térmico) o plastificación de las cadenas a través de una amplia solvatación de los bloques del copolímero (Tratamiento por disolvente). Estos tratamientos de CPB permiten alcanzar un mínimo termodinámico con respecto a su organización [6].

Experimental

Materiales y protocolos de limpieza.

Los productos químicos utilizados para el proceso húmedo y disolventes se obtuvieron por Sigma-Aldrich; Los CPB de PS-b-P2VP se obtuvieron de Polymer Source Inc., PS-b-PMMA de Sigma-Aldrich, y el poliesireno-b-politridecafluorometilmetacrilato (PTDMMA) se sintetizó en laboratorios de CIQA, las obleas de silicio se obtuvieron de University Wafer.

Los sustratos fueron cortados en piezas de 1x1cm de una oblea de silicio de 4 pulgadas. Si (100) wafers (100 Ω .cm; $525 \pm 25 \mu\text{m}$). Las piezas de silicio se desengrasaron en un baño de ultrasonido en hexano, etanol y cloroformo, y fueron secadas en una corriente de gas de nitrógeno. Se llevaron a cabo procedimientos estándar Piraña y RCA II de limpieza: primero, las piezas de silicio fueron inmersas en la solución piraña [3:1, v/v. H_2SO_4 (conc.) y H_2O_2 (30%)] a 80°C por 20 min. Las piezas de silicio fueron retiradas de la solución y lavadas con agua, secadas en una corriente de nitrógeno y sumergidas en la solución RCA II de HCl (38%), H_2O_2 (30%), y H_2O en una relación de 1:1:5 a 80°C por 20min. Los sustratos de silicio fueron removidos de la solución caliente, lavados con agua, y secados con un flujo de gas de nitrógeno. Seguido de esto, los sustratos de silicio se les determinó su humectación mediante la técnica de ángulo de contacto.



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



Procedimiento para la formación de películas delgadas.

Se prepararon soluciones de; PS-*b*-PMMA (57k-25k) en THF al 8%, PS-*b*-PTMMA (22.8k-11.2k) en trifluorometil benceno al 8% y PS-*b*-P4VP (20k -17k) en THF al 8%. Se utilizó la técnica de Spin-Coating (recubrimiento por rotación) para depositar películas delgadas uniformes en sustratos planos. Se determinó por perfilometría los espesores de las películas soportadas en los sustratos. Para la formación de las películas se agregó 16 μ L de las soluciones de los copolímeros por separado en sustratos de silicio ya tratado, a 3,000 RPM por 60 segundos.

Tratamiento por termosolvatación.

Para determinar la temperatura óptima se realizó análisis de DSC (calorimetría diferencial de barrido) de los copolímeros estudiados. Los sustratos recubiertos se llevaron bajo un tratamiento termosolvatación (T/S) mediante un sistema de difusión de gases.

Caracterización de las películas delgadas.

Las películas poliméricas se analizaron por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) utilizando un equipo Digital Instruments NanoScope III, el análisis se realizó en modo tapping y las imágenes se obtuvieron en fase.

Resultados y Discusión

Copolímeros en bloques y sistema de difusión de gases.

Los copolímeros en bloques son esquemáticamente descritos en la figura 1a. En este trabajo se emplearon copolímeros anfifílicos dibloque, bajo las condiciones apropiadas se produce una separación de fases, esto es debido al carácter anfifílico, ocasionando un comportamiento repulsivo de la interacción de los bloques que lo componen. Lo que hace único este comportamiento es que el enlace covalente que une a los bloques no permite que la separación se encuentre en un orden de tamaño de micras (comúnmente observado en las mezclas de homopolímeros) [7].

En su lugar, los dominios formados son comparables con los tamaños de los bloques que los constituyen. Sin embargo no es posible una completa separación, y esto, permite la formación de nanoestructuras ordenadas (esferas, cilindros, estructuras giroides, y lamelas) [7]. En este trabajo, se utilizaron PS-*b*-P4VP, PS-*b*-PMMA y PS-*b*-PTFMMA (en la figura 1b).

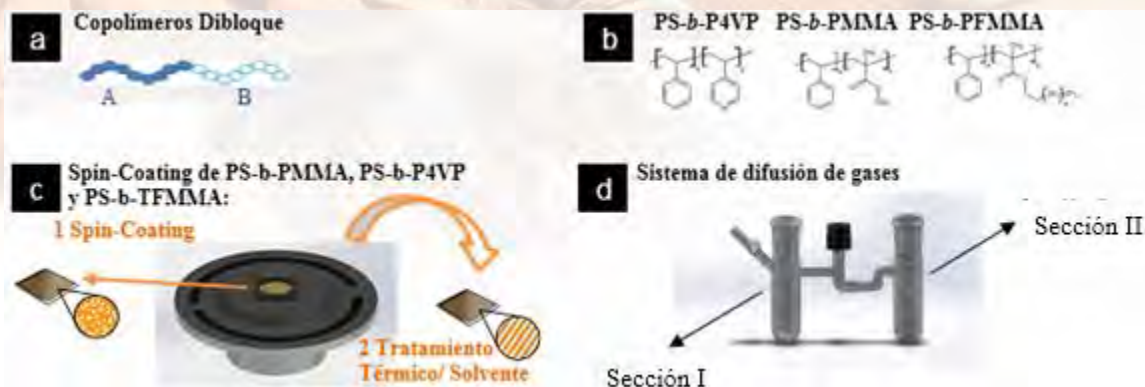


Figura 1. Representación esquemática del proceso de obtención de nanoestructuras del autoensamblaje. (a) Generalidades de los copolímeros dibloque y (b) Estructuras químicas del PS-b-P4VP, PS-b-PMMA y PS-b-DTMMA utilizadas en este estudio. (c) Esquema del desarrollo experimental: Formación de la película delgada por spin-coating (1) formando un orden quasi-hexagonal, Después de un tratamiento térmico/solvente de las películas delgadas (2) formando un arreglo lamelar. (d) Esquema del sistema de difusión de gas utilizado para el tratamiento T/S.

En la figura 1c se puede observar la estrategia básica experimental que se utilizó para preparar y visualizar las películas de los CPB soportados en sustratos de silicio (con un ángulo de contacto de 50° aprox.). Variando la concentración (desde 0.8-2%) de las soluciones de los CPB y ajustando las revoluciones del spin-coating, se logró un espesor de película de 40nm (analizado por perfilometría), y en todos los casos, las películas CPB forman inicialmente un separación de fases cuasi-ordenada. El orden mejora cuando se disminuye la velocidad de organización, para esto las muestras fueron llevadas bajo un tratamiento de termosolvatación (T/S) por medio de un sistema de difusión de gases (Figura 1d). Este sistema consiste en dos secciones; la sección de disolvente en fase líquida (sección I) y la sección de calentamiento de las películas (sección II). El tratamiento consiste en un cambio de fase del disolvente (líquido-gas) en la sección I, por medio de los parámetros de Antoine (para el caso del trifluorometil benceno se consideró los parámetros del tolueno por su semejanza) se determinó una presión que favorezca a la fase gaseosa, este gas por medio de difusión se traslada a la sección II donde comienza el calentamiento controlado de las películas de los CPB, para esto, se utilizó una temperatura cercana a la T_g (temperatura de transición vítrea) de los CPB de acuerdo al análisis DSC.

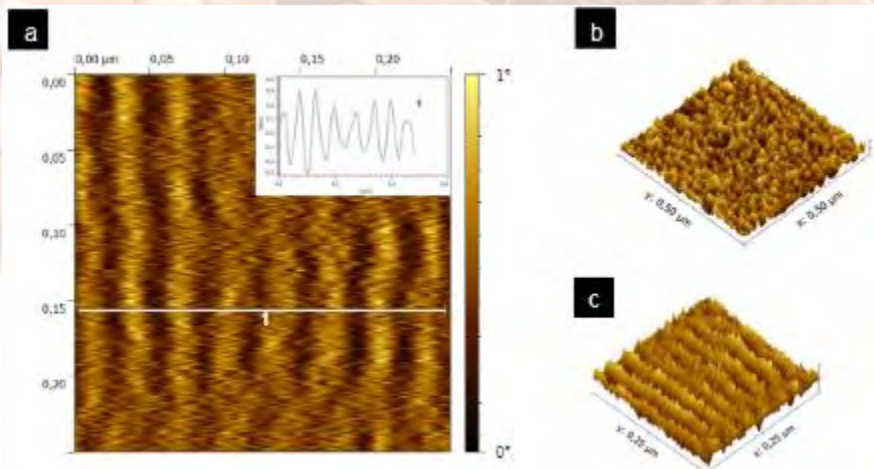


Figura 2. Imagen de AFM en fase de películas PS-b-P4VP, con y sin tratamiento. a) Imagen 2D (escala 250 nm), b) imagen 3D de películas sin tratamiento T/S (escala 500 nm), c) imagen 3D de películas con tratamiento T/S (escala 250 nm).

Influencia del Sistema de difusión como un tratamiento por termosolvatación.

Las condiciones que favorecieron la organización de las películas; del PS-b-PMMA y PS-b-P4VP fueron a una temperatura de sustrato de 100°C en presencia de vapor de THF a 240 bar por 5min., para el PS-b-PTFMMA se llevó a una temperatura de sustrato de 150°C en presencia de vapor de trifluorometil benceno a 240 bares por 5min. En la figura 2 se muestra la influencia del tratamiento T/S del PS-b-P4VP del análisis por AFM en fase. Con este tipo de análisis podemos observar la interacción de la muestra con la fuerza aplicada de oscilación (grados de fase), es decir en este tipo de material está compuesto por dos especies químicas, y por lo tanto existe una diferencia módulos visco-elásticos de un bloque con respecto al otro, en la imagen pueden apreciarse dos tonalidades, en este caso la tonalidad oscura representa al bloque más rígido, es decir el poli(estireno) y por lo tanto la tonalidad más clara al bloque de la poli(vinilpiridina).

En la imagen de dos dimensiones se aprecia un arreglo lamelar (figura 2a) ya después del tratamiento T/S, con un tamaño interlamelar de aproximadamente de 20nm. Para efectos de mejor entendimiento, se realizó una medición de perfil (línea trazada de la imagen 2a) donde la gráfica superior representa la distancia de la línea trazada (en el eje x) contra la diferencia de grados de fase (en el eje y). Esta grafica expresa una diferencia significativa de grados de fase, deduciendo que se encuentra una separación de fases a una escala nanométrica, además podemos observar una periodicidad muy regular de acuerdo al espacio interlamelar. Para observar la influencia del tratamiento por T/S podemos comparar la imágenes en 3D de la figura 2b (películas sin tratamiento) con la figura 2c (películas con tratamiento), donde se observa el cambio de una morfología desordenada a un arreglo lamelar.



Por otro lado podemos observar la misma influencia en la figura 3, donde la imagen 3a representa las películas con tratamiento por T/S en dos dimensiones y comparando las imágenes 3b con 3c podemos ver el cambio de un arreglo desordenado a un arreglo lamelar.

NOTA: por falta de espacio, la influencia de las películas PS-b-PTDMMA se abordaran en la presentación del congreso.

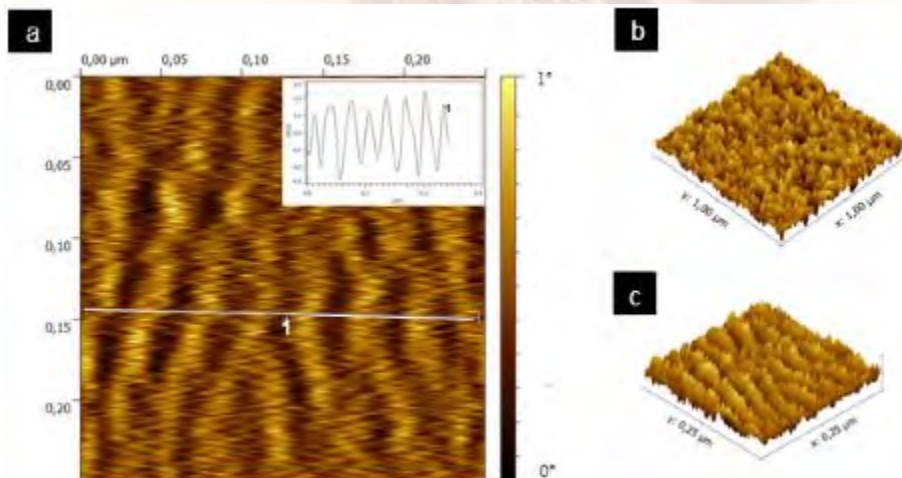


Figura 3. Imagen de AFM en fase de películas PS-b-PMMA, con y sin tratamiento T/S. a) Imagen 2D (escala 250nm), b) imagen 3D de películas sin tratamiento T/S (escala 1000nm), c) Imagen 3D de películas con tratamiento T/S (escala 250nm).

Conclusiones

Utilizando un sistema de difusión de gases y solventes comunes, se logró demostrar un método de tratamiento T/S para lograr el autoensamblaje y obtener nanoestructuras ordenadas, en este caso con tendencia a un arreglo lamelar.

A través de la modificación del solvente, sustrato, y temperatura de tratamiento, se obtuvieron nanoestructuras en escalas de tiempo significativamente más cortos que con las técnicas convencionales de tratamientos térmicos o bajo gases de solventes. El enfoque de este trabajo se demostró para PS-b-P4VP y PS-b-PMMA, y es razonable esperar que este método funcione a otros materiales de la familia de copolímeros dibloque.

Sin embargo, como trabajo a futuro, es necesario optimizar aun más el orden en la nanoestructura, lograr un tamaño regular de dominio de fase a escalas mayores. Y así, con la incorporación de nanopartículas inorgánicas en este tipo de copolímeros podemos adquirir una combinación de sus funcionalidades, y así obtener nanoestructuras multifuncionales de materiales híbridos con propiedades sorprendentes.





Referencias

- [1] Leslie-Pelecky, D.; D.L.; R.D. Rieke; Magnetic Properties of Nanostructured Materials. *Chemistry of Materials*, **1996**, 8(8),1770-1783.
- [2] Fahmi, A.; Pietsch, T.; Mendoza, C.; Cheval, N., Functional hybrid materials. *Materials Today* **2009**, 12 (5), 44-50.
- [3] International Technology Roadmap for Semiconductors, 2009 edition; Semiconductor Industry Association: San Jose, CA, 2009.
- [4] Zhang, X.; Murphy, J. N.; Wu, N. L. Y.; Harris, K. D.; Buriak, J. M., Rapid Assembly of Nanolines with Precisely Controlled Spacing from Binary Blends of Block Copolymers. *Macromolecules* **2011**, 44 (24), 9752-9757.
- [5] International Technology Roadmap for Semiconductors, 2007 edition (Emerging Research Materials); Semiconductor Industry Association: San Jose, CA, 2007.
- [6] Zhang, X.; Harris, K. D.; Wu, N. L.; Murphy, J. N.; Buriak, J. M., Fast assembly of ordered block copolymer nanostructures through microwave annealing. *ACS nano* **2010**, 4 (11), 7021-9.
- [7] Mark, W.; Theory of Block Copolymers. *Supramolecular Polymers*, Second Edition **2005**, CRC Press.



Waters
THE SCIENCE OF
BLE™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Polimerización de estireno en emulsión estabilizada por una mezcla de [ctab]-[sio₂] en presencia de nacl

B. Aguilar-González^a, B. Fouconnier^{b*}, A. Román-Guerrero^c, C. I. Beristain^d,
E. Jaime Vernon-Carter^e, F. López-Serrano^a

^a Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, D. F. 04510, México.

^b Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana. Av. Universidad Veracruzana km. 7.5, Col. Santa Isabel. Coatzacoalcos, Veracruz, C.P. 96538, México. benoit.fouconnier@gmail.com

^c Departamento de Biotecnología, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, CP 09340 México, DF, México.

^d Instituto de Ciencias Básicas. Universidad Veracruzana. Av. Dr. Rafael Sánchez Altamirano s/n Col. Industrial-Animas, Xalapa, Ver. 91190, México

^e Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, CP 09340 México, DF, México.

RESUMEN

Se realizó la síntesis de poliestireno (10% p/p) en una emulsión estireno-en-agua estabilizada por una mezcla de partículas de SiO₂ y bromuro de cetilmetilamonio (CTAB) en presencia de NaCl como co-estabilizante a fuerza iónica constante. Se utilizó persulfato de amonio como iniciador a una temperatura de 75°C, con un tiempo de polimerización de 100 min, alcanzando una conversión de 90%. El CTAB se adsorbe sobre la superficie de las nanopartículas de SiO₂ las que estabilizaron la emulsión cuyas gotas dispersas tuvieron un tamaño promedio de 5 µm. Los agregados formaron una red tridimensional en la cual se puede solubilizar parcialmente el monómero e iniciar la polimerización. Las partículas de poliestireno presentaron un tamaño promedio de 200 nm, muy inferior al de las gotas dispersadas al inicio de la reacción.

Introducción

Las emulsiones de Pickering son utilizadas ampliamente en aplicaciones cosméticas, alimenticias y farmacéuticas [1-2]. En el campo de la polimerización, la emulsiones de Pickering representan muchas ventajas en comparación de las emulsiones clásicas estabilizadas por tensoactivos porque las partículas pueden ser removidas de los productos mejorando la claridad y la transparencia del polímero [3] y son muy utilizadas para la síntesis de materiales funcionales incluyendo los polímeros impresos [4] y microcápsulas [5]. Además, la polimerización en emulsiones de Pickering no usan tensoactivos o en su caso cantidades muy pequeñas por lo cual se reducen los efectos de toxicidad, el costo, el problema de formación de espuma y de recicle de los tensoactivos [6].



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"





El objetivo final es la formulación de un co-polímero impreso por una molécula modelo en emulsiones de Pickering, para su posterior utilización en la remoción de compuestos orgánicos presentes en aguas contaminadas, con el fin de aprovechar la combinación de las propiedades de las nanopartículas inorgánicas a las del polímero para alcanzar un alto rendimiento de separación. Sin embargo, como un primer paso en el entendimiento de estos sistemas complejos, en este trabajo se estudió la polimerización del estireno en una emulsión tipo estireno-en-agua estabilizada por una mezcla de nanopartículas de sílice (SiO_2) con una pequeña cantidad de bromuro de cetilmetilamonio (CTAB) y NaCl para mejorar la estabilidad. Se realizó la polimerización a 75°C en una emulsión al 10% (p/p) de estireno mediante el uso del persulfato de amonio como iniciador soluble en agua. La cinética de polimerización fue determinada por gravimetría y el tamaño de las partículas de poliestireno fue determinado por la técnica de la dispersión de luz.

Metodología

Preparación de la emulsión Estireno/Agua.

Una solución coloidal de nanopartículas de sílice con un pH de 10.5 (30 %p/p, Bendzil 830CC, Akzonobel) comercializada por Silicatos y Derivados S.A. de C.V (México) fue utilizada para preparar la emulsión. El estireno y el bromuro de cetilmetilamonio (CTAB) fueron comprados en Sigma-Aldrich Química (Toluca, Estado de México, México). El cloruro de sodio fue adquirido en J.T. Baker, S.A. de C.V. (Xalostoc, Estado de México, México) y agua desionizada fue utilizada para la formulación de la emulsión.

La fase acuosa de la emulsión fue preparada de la siguiente manera: 0.11 g de NaCl fueron introducidos en un matraz aforado y disuelto con suficiente agua. Después se agregó 0.233g de CTAB y 60g de solución coloidal de sílice y se completó el matraz con agua desionizada hasta alcanzar 200 ml. Después, la solución de CTAB- SiO_2 -NaCl fue dejada bajo agitación magnética durante 5h y se sometió a ultrasonido durante 15 min antes de preparar la emulsión mediante el uso de un baño ultrasónico (Branson 5510).

En la Tabla 1 se presenta la formulación de la emulsión estireno-en-agua. El estireno se dispersó en la fase acuosa con un mezclador de alto corte Ultra-Turrax T18 (IKA®-WERKE Works Inc., Wilmington, NC, USA) a 20,000 rpm durante 10 min a 25°C . La emulsión finalmente contiene 10% p/p de estireno en agua.

Tabla1: Formulación de la emulsión.

Componente	Masa (g)	Masa total de las fases de la emulsión (g)
Solución de CTAB- SiO_2 -NaCl	11.5	85
Agua desionizada	73.5	
Estireno	9.5	9.5



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



Polimerización del estireno en emulsión.

La polimerización del estireno en la emulsión se llevó a cabo a 75°C en un reactor de 200 ml bajo agitación continua utilizando el persulfato de amonio al 2% p/p en relación a la cantidad de estireno agregado. La conversión fue monitoreada tomando muestras de la emulsión en diferentes tiempos y colocadas en viales conteniendo 0.5g de una solución de hidroquinona (0.4 p/p). Finalmente, una cantidad conocida de cada muestra fue colocada en una balanza de humedad (OHAUS modelo MB35) la cual permitió la evaporación del agua y el monómero que no reaccionó. Entonces el peso del polímero fue determinado haciendo un balance de materia, tomando en cuenta los pesos del CTAB, de las partículas de SiO₂, NaCl y la hidroquinona considerando la composición de la muestra homogénea.

Distribución en tamaño de las emulsiones y de las partículas de poliestireno.

La distribución volumétrica de tamaño de partícula para las gotas de estireno y para las partículas de poliestireno fue determinada mediante un analizador de tamaño de partícula por difracción de rayo láser Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd., Malvern, Worcestershire, UK), utilizando agua (IR: 1.333) como dispersante. También se utilizó un microscopio Olympus BX45 (Olympus Optical Co., Ltd., Tokyo, Japan) equipado de una cámara digital Moticam 2300 (Motic Group Co. Ltd., Xiamen, China) para observar la emulsión después de su preparación.

Resultados y discusión

A lo largo de la reacción se tomaron muestras de la emulsión y se midió el tamaño promedio de gotas y de las partículas de polímero. En la Figura 1, se presenta la distribución de tamaño de partícula en función de la frecuencia volumétrica de las gotas y de las partículas. Se puede observar en la Figura 1a que la distribución de las gotas de estireno es unimodal y que el tamaño promedio es de aproximadamente 5 µm. De igual forma, la Figura 1d muestra que de las partículas de poliestireno después de la reacción (t = 120 min) están también representadas por una distribución unimodal en el cual el tamaño promedio de las microesferas es de aproximadamente 200 nm.

Estos resultados indican que el proceso de polimerización no ocurre directamente en las gotas dispersas de monómero y que este proceso de polimerización en emulsión de Pickering se asemeja a un proceso de polimerización en emulsión en el que el tensoactivo forma micelas en la fase acuosa externa de la emulsión [7]. En esas micelas inicia la polimerización del monómero. Sin embargo, en nuestro caso de estudio no hay formación de micelas de CTAB en la fase continua de la emulsión debido a que la concentración de CTAB utilizada en la formulación es muy inferior a la CMC del CTAB en el agua (1.7 mmol/L a 80°C) [8].



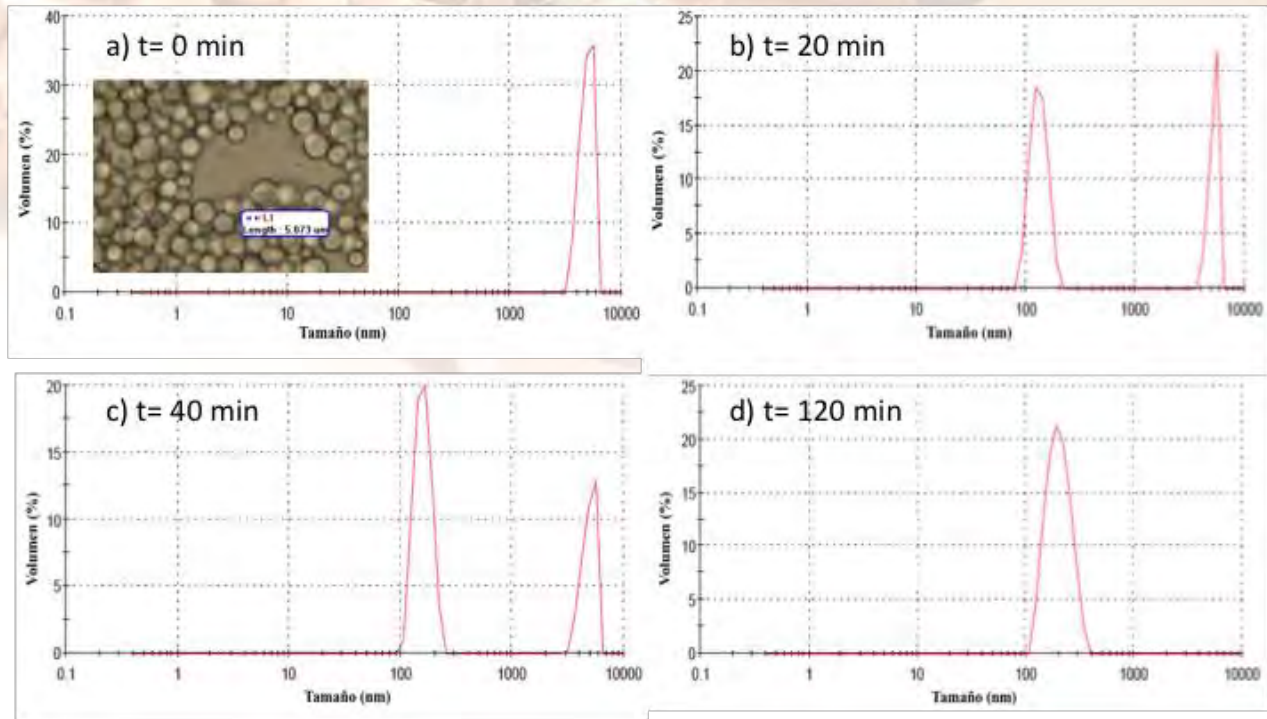


Figura 1. Distribución de tamaño de gotas de estireno y de partículas de estireno en función del tiempo de reacción: a) $t = 0$ min, b) $t = 20$ min, c) $t = 40$ min, d) $t = 120$ min.

De hecho, se agregó CTAB a la solución coloidal de partículas de sílice para modificar la hidrofobicidad de las nanopartículas porque estas solas no pueden estabilizar la emulsión de estireno debido a su carácter totalmente hidrofílico. Además la adición de NaCl favorece la adsorción del CTAB sobre la superficie de las nanopartículas [9]. Sin embargo, la adición de CTAB y de NaCl a la dispersión coloidal de sílice provoca la floculación de las nanopartículas en agregados polidispersos y con tamaños del orden del micrómetro [10-11]. Estos agregados se forman debido a la reducción de la carga negativa de las nanopartículas de sílice causada por la adsorción de CTAB y también mediante enlaces de Van der Waals entre cadenas hidrófobas de CTAB [11].

Por lo tanto, se supone que la formación de una red tridimensional formada por la floculación de las nanopartículas de SiO_2 permitirá tener una solubilidad parcial del estireno en las partes hidrófobas de los agregados. Por lo tanto, estos agregados actuarían como las micelas en el proceso de polimerización en las emulsiones clásicas las cuales representan un medio favorable para los radicales libres generados en la fase externa de la emulsión, debido a la abundancia relativa de monómero disuelto en las micelas en comparación de la gotas de monómero de la emulsión.



Otra posible explicación se debería a la nucleación homogénea, causada por propagación del estireno en la fase acuosa, a la terminación de oligómeros en la misma fase o a ambas. Estos mecanismos formarían partículas poliméricas incipientes que se podrían ver rodeadas por las de sílice para su estabilización y posterior polimerización [12].

Por lo tanto, la nucleación de las partículas de polímero que se inicia en la fase acuosa incrementan su tamaño, a lo largo de la reacción, debido a la transferencia de estireno de las gotas dispersas. Por lo consiguiente, durante la cinética de polimerización, las gotas de estireno van disminuyendo de tamaño mientras que las partículas de polímero incrementan en tamaño. En la Figura 1 se puede observar dicho fenómeno, las gotas de estireno van desapareciendo en favor de las partículas de poliestireno.

La conversión del estireno durante el tiempo está representada en la Figura 2. Esta figura muestra en apariencia el comportamiento típico de una cinética de polimerización en emulsión. También se observa, en principio, el intervalo II característico de la polimerización tradicional, en el que la velocidad de reacción es aproximadamente constante ($0.15 < X < 0.85$). Dado que la temperatura de reacción fue inferior (75°C) a la temperatura de transición vítrea de poliestireno (100°C) no se logró alcanzar una conversión cercana al 100%.

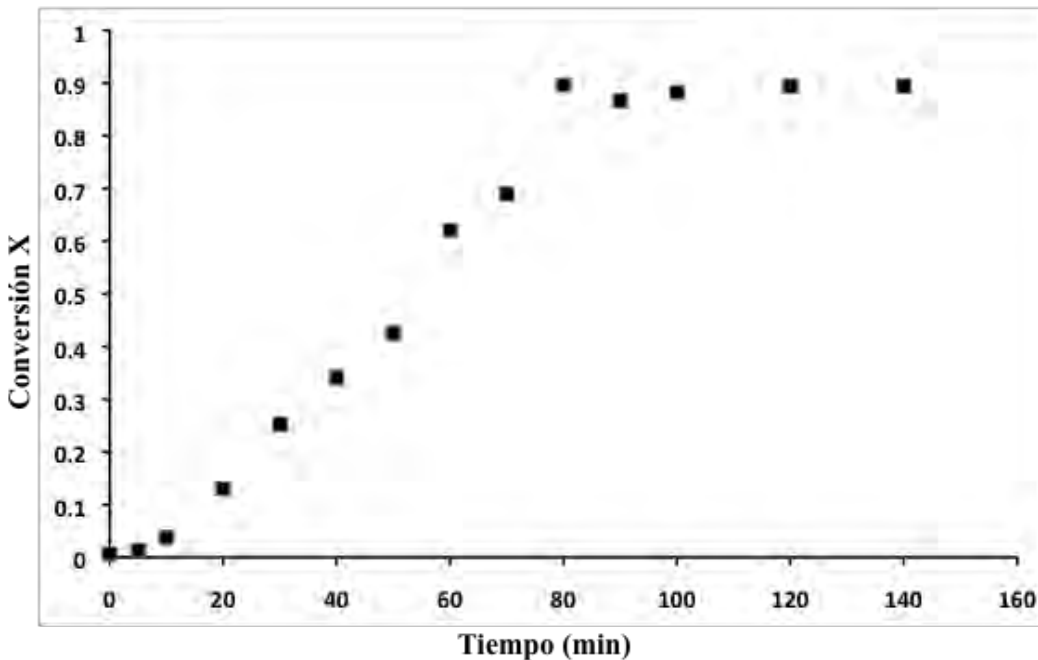


Figura 2: Cinética de conversión del estireno.



Conclusiones

Se logró polimerizar poliestireno utilizando como promotor de la polimerización una emulsión estabilizada por agregados de CTAB-SiO₂ en presencia de NaCl como co-estabilizante utilizando el persulfato de amonio como iniciador. La formación de esa red tridimensional permite una solubilización parcial del monómero la cual propicia la nucleación en la fase acuosa y no en las macro-gotas (ca. 5 μm) de la emulsión inicial de monómero. El crecimiento de las partículas de polímero se llevó a cabo mediante la transferencia del monómero a través de la fase acuosa resultando en la formación de partículas poliméricas con un tamaño promedio de 200 nm. La conversión del estireno fue de 90% y actualmente estamos estudiando el modelo cinético de la polimerización del estireno en dicha emulsión de Pickering, por lo que debe diferir del modelo clásico de polimerización en emulsiones estabilizadas por tensoactivos dado que en estas últimas la nucleación ocurre principalmente por el mecanismo micelar [12].

Referencias

1. Frelichowska J., Bolzinger M. A., Valour J. P., Mouaziz H., Pelletier J., Chevalier Y., Int. J. Pharm., 7–15, 368 (2009).
2. Liu X., Yi C., Zhu Y., Yang Y., Jiang J., Cui Z., Jiang M., J. Colloid Interface Sci, 315–322, 351 (2010).
3. González-Matheus K., Leal G.P., Tollan C., Asua J.M., Polymer (2013), doi: 10.1016/j.polymer.2013.09.018.
4. Shen X., Ye L., Macromolecules, 5631–5637, 44 (2011).
5. Zhang K., Wu W., Guo K., Chen J., Zhang P., Langmuir, 7971–7980, 26 (2010).
6. Zhang K., Wu W., Meng H., Guo K., Chen J-F, Powder Technology, 393–400, 190 (2009).
7. Chem C. S., Prog. Polym Sci., 443–486, 31 (2006).
8. Marsalek R., Pospisil J., Taraba B., Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 80–85, 383 (2011).
9. Ravera F., Ferrari M., Liggieri L., Loglio G., Santini E., Zanobini A., Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 99–108, 323 (2008).
10. Fouconnier B., Román-Guerrero A., Vernon-Carter E. J., Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 10–17, 400 (2012).
11. Lan Q., Yang F., Zhang S., Liu S., Xu J., Sun D., Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 126–135, 302 (2007).
12. Gilbert R. G., Emulsion Polymerization: A mechanistic approach, Academic Press, New York (1885).

Agradecimientos

Los autores están agradecidos por el apoyo financiero otorgado por la UNAM mediante Proyecto PAPIIT IN114212 (UNAM), así como también del proyecto PROMEP/103.5/13/7135.





Caracterización fisicoquímica de hidroxiapatita silanizada para su uso en la preparación de cementos óseos

o. cisneros-pineda¹, w. herrera-kao¹, y. veranes-pantoja², j.v. cauich-rodriguez¹ y j.m. cervantes-uc¹

¹centro de investigación científica de yucatán, a.c., calle 43 no. 130, col. chuburná de hidalgo, c.p. 97200, mérida, yucatán, méxico

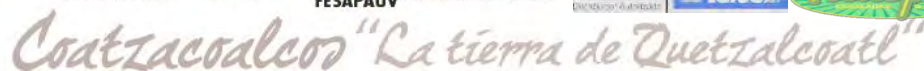
²centro de biomateriales, universidad de la habana, avenida universidad, s/n, en e/g y ronda, a.p. 6120, z.p. 10600, ciudad de la habana, cuba.

RESUMEN

En este trabajo se silanizó hidroxiapatita (HA) con el 3-trimetoxisililpropil metacrilato (□□MPS) utilizando dos sistemas de disolventes (acetona-agua y metanol-agua) y tres diferentes porcentajes de silano (1, 2 y 3%), con respecto a la HA. Los resultados de difracción de rayos X mostraron los picos característicos de la fase cristalina de la HA y un valor de cristalinidad del 90%. Así mismo, se observó que este parámetro disminuyó conforme se incrementó el porcentaje de silano, para ambos sistemas (hasta 45% para agua-acetona y 60% para metanol-agua) debido probablemente a la obtención de HA dopada con silicio. Pruebas de FTIR mostraron la presencia de una banda a 1718 cm^{-1} , la cual es característica de la estructura del silano empleado. La existencia de silano en la superficie de la HA también fue confirmada por la presencia de silicio en las pruebas de EDX. Los cementos óseos preparados con la HA silanizada mostraron un incremento en la resistencia a compresión de 100 a 110 MPa con respecto a las formulaciones que contenían HA sin tratamiento.

Introducción

La incorporación de hidroxiapatita (HA) a las formulaciones de cementos óseos aumenta la biocompatibilidad y bioactividad de estos materiales, aunque generalmente produce un disminución de sus propiedades mecánicas [1-4]. Lo anterior está relacionado no únicamente con la falta de interacción interfacial entre la matriz polimérica (orgánica e hidrofóbica) y el relleno (inorgánico e hidrofílico), sino también con el hecho de que la hidroxiapatita puede formar aglomerados que actúan como concentradores de esfuerzos al presentar problemas de dispersión [5-6]. Una forma de superar este inconveniente es mediante la adición de agentes de acoplamiento tales como titanatos, zirconatos y silanos los cuales son usados para modificar las propiedades superficiales de las partículas de HA y por lo tanto mejorar la compatibilidad interfacial entre las partículas inorgánicas y la matriz orgánica [7]. En la literatura se reporta que los silanos son los agentes de acoplamientos más comunes utilizados para modificar las características superficiales del HA [3,8-14].





También se ha reportado que factores tales como el tipo y concentración del agente de acoplamiento, la naturaleza del disolvente, pH, etc., pueden ejercer un efecto importante en la forma en que las moléculas de silano se absorben, condensan o interactúan con el sustrato, influenciando la efectividad del acoplamiento [14]. En este sentido, el 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato (también llamado 3-metacrililoiloxi propil trimetoxisilano) es el más popular para formulaciones de materiales dentales y cementos óseos debido a que su grupo organofuncional coincide con la estructura química y reactividad del sistema monómero/polímero involucrado en estas aplicaciones. Entre los sistemas de disolventes que se han utilizado para realizar el proceso de silanización destacan el sistema metanol/agua [9,11-12] y el acetona/agua [3-4,6,8] aunque también se han utilizado algunos más. Otros factores que han sido variados durante el tratamiento superficial del HA es la concentración del silano y el tamaño de partícula de la HA. A pesar de lo anterior, el proceso que optimice el depósito de silano en la superficie de la HA está todavía lejos de ser alcanzado. Con esto en mente, en este trabajo se pretende proporcionar información que pueda conducir a la optimización del proceso de silanización de la hidroxiapatita para su uso en formulaciones de cementos óseos. De todos los disolventes potencialmente útiles para este fin se seleccionaron las mezclas de metanol/agua y acetona/agua, no solamente porque son las más reportadas en la literatura sino también porque contienen agua la cual facilita la hidrólisis del grupo alcoxi del silano para formar el silanol, reactivo necesario para el acoplamiento. Diferentes concentraciones de 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato (silano A-174) fueron probados para cada sistema de disolventes y la influencia de estas variables sobre las propiedades mecánicas de cementos óseos fueron estudiadas.

Materiales y métodos

En este trabajo las partículas de hidroxiapatita fueron preparadas en nuestro laboratorio, por precipitación acuosa de una suspensión de hidróxido de calcio y una solución de ácido fosfórico a 90°C. El polvo húmedo obtenido fue filtrado y calcinado a 800°C por 2 h para producir las partículas de HA. Acetona y metanol grado reactivo de Baker ACS y ácido acético de Fisher Scientific fueron usados para los diferentes tratamientos superficiales; 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato (silano A-174) de Aldrich fue usado como agente de acoplamiento. Metil metacrilato (MMA), N,N-dimetil-p-toluidina (DMPT) y el peróxido de benzoilo (BPO), también obtenidos de Aldrich, fueron usados, tal como se recibieron, para la preparación de los cementos. Perlas de polimetacrilato de metilo, PMMA (60 μ m) fueron proporcionados por Manufacturera Dental Continental.





Silanización de las partículas de hidroxiapatita

Sistema Acetona-agua. Partículas de HA fueron dispersadas en una mezcla 70:30 de acetona-agua a temperatura ambiente. El pH de la solución se ajustó a 3.5 con ácido acético y el sistema fue agitado continuamente por 1 min. Luego, 1, 2 o 3 % en peso del silano fue adicionado y la solución permaneció en agitación por 1 h. Posteriormente, la mezcla fue calentada a 100°C para evaporar el exceso de acetona y agua. El polvo obtenido fue calentado a 70°C por 24 h y almacenado en un desecador para su uso posterior.

Sistema Metanol-agua. Partículas de HA fueron dispersadas en una mezcla 95:5 de metanol-agua a temperatura ambiente. El pH de la solución se ajustó a 3.5 con ácido acético y el sistema fue agitado continuamente por 1 min. Luego, 1, 2 o 3 % en peso de silano fue adicionado y la solución permaneció en agitación por 1 h. Posteriormente, la suspensión fue decantada y el remanente obtenido fue calentado a 70°C por 24 h y almacenado en un desecador para su uso posterior.

Caracterización de la hidroxiapatita funcionalizada.

Difracción de Rayos X (XRD). Patrones de XRD fueron obtenidos usando un difractor Siemens D-5000 con una radiación $\text{CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ generado por un voltaje de 35 kV y una corriente de 24 mA. Los datos fueron colectados en un intervalo 2θ de 5 a 50°.

Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR). Fue realizada usando un FTIR Nicolet Protegé 460. Los espectros fueron obtenidos por medio de pastillas de KBr y por medio del accesorio de reflectancia difusa (DRIFT), en un intervalo espectral de 4000-400 cm^{-1} ; promediando 100 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} .

Microanálisis de Rayos X de Energía Dispersiva, (EDX). La composición elemental de las partículas de HA fue estudiada por medio de EDX, usando un espectrómetro de energía dispersiva (EDS) Oxford Inca Energy 200 acoplado a Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) JEOL JSM 6360 LV.

Preparación de los cementos óseos. Los cementos óseos fueron preparados adicionando el componente líquido al componente sólido a temperatura ambiente (25°C). El componente sólido consistió de perlas de PMMA, BPO (1% p/p) e HA (10% p/p), silanizada y sin silanizar, mientras que el componente líquido consistió de MMA (95.5 v/v) y DMPT (2.5 v/v). La razón polvo/líquido fue de 2 y se mantuvo en todos los casos. El cemento fue preparado mediante un mezclado manual.

Propiedades mecánicas. Fueron evaluadas de acuerdo a la norma ISO 5833 usando una Máquina de Pruebas Universales Shimadzu AG-I. Las muestras fueron probadas después de ser almacenadas en una atmósfera de aire a 25°C por una semana. Las pruebas de compresión fueron llevadas a cabo sobre muestras de forma cilíndrica de 6 mm de diámetro y 12 mm de largo, a una velocidad de cabezal de 20 mm/min., con una celda de carga de 5kN.





Resultados y discusión

La Figura 1 muestra los patrones de XRD de las partículas de HA sin tratamiento y de las tratadas con silano A-174 usando acetona-agua (Figura 1a) y metanol-agua (Figura 1b).

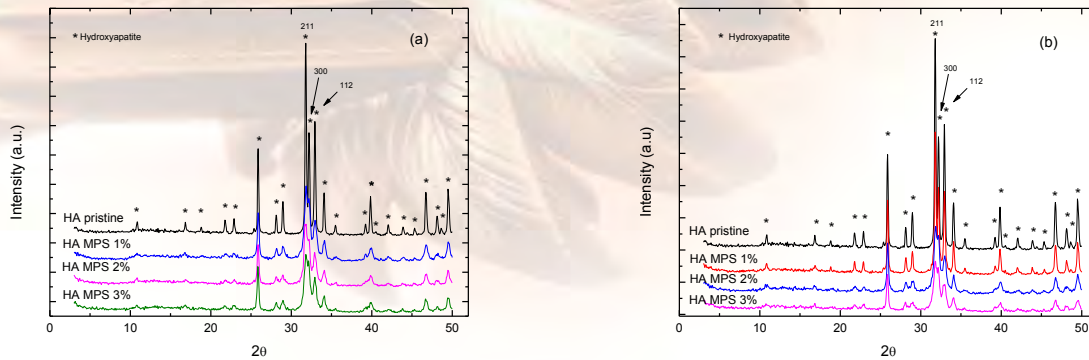


Figura 1. Patrones de XRD de muestras de HA sistema de acetona-agua (a) y metanol-agua (b). Como se observa en la Figura, todas las muestras presentaron los picos característicos de la HA reportados en la literatura [15] y en la base de datos del equipo de difracción; además, no hay presencia de picos que pudieran estar relacionados con impurezas, indicando que la muestra de HA es altamente cristalina. El porcentaje de cristalinidad de las muestras fue calculado de acuerdo a la metodología reportada por Landy *et al.* [16] empleando las señales a 32.2° y 32.9° que corresponden los planos de reflexión de (112) y (300) respectivamente; el valor obtenido para la muestra de HA sin tratamiento fue de 90%. Por otro lado, se puede notar que la intensidad del pico disminuye cuando las partículas de HA fueron tratadas con silano, reduciéndose el grado de cristalinidad de 90 a 45% para el sistema acetona-agua y, de 90 a 60% para el metanol-agua. Así, es posible postular que el proceso de silanización del HA reduce el grado de cristalinidad. Es probable que este hecho esté relacionado con el dopado de la HA con silicio.

Los espectros de FTIR de la HA obtenidos por reflectancia difusa (DRIFT) son mostrados en la Figura 2. Se pueden apreciar bandas en 3570 cm^{-1} y 632 cm^{-1} atribuidos a la vibración del estiramiento O-H y al modo de deformación de O-H, respectivamente, de los iones hidroxilo presentes en el HA. También se observa una banda amplia e intensa centrada a 3430 cm^{-1} y un pequeño pico a 1641 cm^{-1} ; estas bandas están asociadas a la vibración del estiramiento y flexión del O-H, respectivamente, de las moléculas de agua adsorbidas en la estructura de la HA. Las bandas características del grupo fosfato aparecen a $1093, 1039, 604$ y 567 cm^{-1} .

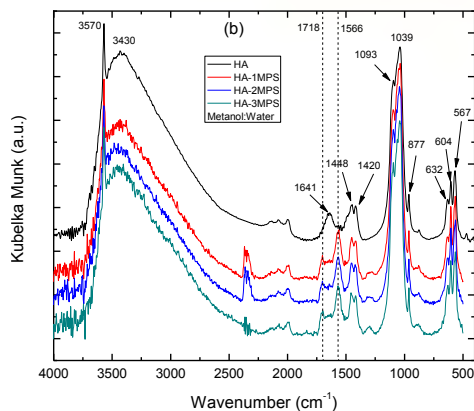
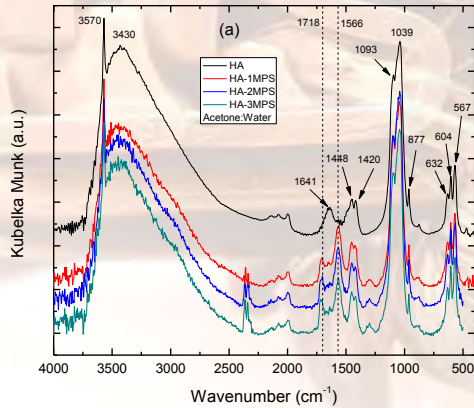


Figura 2. Espectros de FTIR-DRIFT de muestras de HA; acetona-agua (a) y metanol-agua (b).

Los espectros de la hidroxiapatita silanizada mostraron además de las bandas antes mencionadas, una banda a 1718 cm^{-1} , la cual es característica de la estructura química del silano empleado; de hecho, esta banda ha sido usada para confirmar la presencia del grupo silano sobre la superficie de la hidroxiapatita. La banda localizada a 1566 cm^{-1} puede ser atribuida a la presencia de grupos carboxilato formados durante el proceso de silanización debido a la reacción entre el ácido acético y los iones calcio de la estructura de la hidroxiapatita.

En la Figura 3a se muestra el espectro de EDX para la HA prístina y, tal como se esperaba, el análisis reveló la presencia de calcio, fósforo y oxígeno como componentes principales. Por su parte, las muestras tratadas con silano, además de exhibir las señales previas, también mostraron un pequeño pico de silicio. La concentración de este elemento aumentó con la concentración de silano utilizado durante el tratamiento, siendo el sistema acetona agua el que mayor cantidad de silicio reportó.



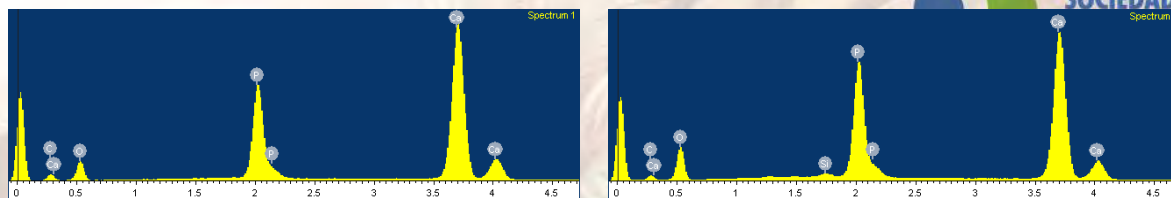


Figura 3. Espectro de EDX para muestra de HA. HA prístina (a) y HA silanizada (b).

Los resultados de las pruebas mecánicas a compresión se muestran en la Tabla 1. Como se puede observar, la resistencia a compresión aumentó estadísticamente sólo cuando se utilizaron las partículas de HA tratadas con el sistema de metanol-agua. Esta propiedad se incremento de 100 a 110 MPa con respecto al cemento formulado con HA no tratada. Un comportamiento similar se observó para el módulo a compresión, donde este parámetro aumentó hasta 1940 MPa.

Tabla 1. Propiedades a compresión de los cementos óseos preparados con HA silanizada.

	Resistencia a compresión (MPa)		Módulo a compresión (MPa)	
	Acetona-agua	Metanol-agua	Acetona-agua	Metanol-agua
HA10	100.6 ± 3.0		1718 + 68	
HA10-1MPS	100.8 ± 3.9	107.1 ± 3.7 *	1793 ± 55	1866 ± 129
HA10-2MPS	94.4 ± 2.3	110.1 ± 1.9 *	1588 ± 90	1927 ± 75 *
HA10-3MPS	91.3 ± 3.4	107.8 ± 3.8 *	1561 + 64	1940 ± 156 *

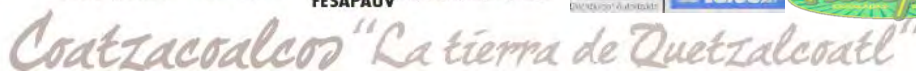
* Diferencia estadística significativa (p<0.05)

Conclusiones

Partículas de hidroxiapatita fueron silanizadas usando el silano A-174. Se encontró que el proceso de silanización reduce la cristalinidad de la hidroxiapatita. Las pruebas de EDX mostraron que la concentración de silicio en las partículas de HA se incrementa con un incremento en la concentración de silano usado durante el tratamiento, siendo el valor más alto para el sistema acetona-agua. En contraste, el cemento preparado con HA silanizado usando metanol-agua es el que presenta propiedades mecánicas más altas; lo anterior indica que el silano no fue depositado efectivamente sobre la superficie de la HA cuando se utilizó el sistema acetona-agua.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por CONACYT a través del proyecto CB-2005-49024 y una beca otorgada a Olga Cisneros-Pineda. Los autores también desean agradecer al Q.I. Santiago Duarte



por el análisis del SEM y al M. C Daniel Aguilar por la ayuda técnica en las pruebas de DRX realizadas en LANNBIO Cinvestav Mérida bajo el apoyo de proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160 y CONACYT LAB-2009-01 No 123913



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Referencias

1. Serbetci K, Korkusuz F., Hasirci N. *Polymer Testing* 23 (2004) 145-155.
2. Ni G.X., Lin J.H., Chiu P.K.Y., Li Z.Y., Lu W.W. *Journal Materials Science: Materials in Medicine* 21 (2010) 377-384.
3. Roether J.A., Deb S. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 15(2004) 413-418.
4. Deb S., Aiyathurai L., Roether J.A., Luklinska Z.B. *Biomaterials* 26 (2005) 3713-3718.
5. Bala H., Fu W., Guo Y., Zhao J., Jiang Y., Ding X., Yu K., Li M., Wang Z. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects* 274 (2006) 71-76.

6. Álvarez M., Davidenko N., García R., Alonso A., Rodríguez R, Guerra RM., Sastre R. *Polymer International* 48 (1999) 699-704.
7. Vaz C.M., Reis R.L., Cunha A.M. *Biomaterials* 23 (2002) 629-635.
8. Harper E. J., Braden M., Bonfield W. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 11 (2000) 491-497.
9. Tham W.L., Chow W.S., Mohd Ishak Z.A. *Journal of Applied Polymer Science* 118 (2010) 218-228.
10. Daglilar S., Erkan M.E. *Materials Letters* 61 (2007) 1456-1459.
11. Santos C. LZB, Clarke R.L., Davy K.W.M. 2001. *Journal Material Science: Materials in Medicine* 12:565-73
12. Domingo C. LE, Fraile J. 2006. *Journal of Supercritical Fluids* 37:72-86

13. Dupraz A.M.P., de Wijn J.R., v.d. Meer S.A.T., de Groot K. *Journal of Biomedical Materials Rese arch* 30 (1996) 231-238.
14. Monticelli F., Toledano M., Osorio R., Ferrari M. *Dental Materials* 22 (2006) 1024-1028.
15. Mobasherpour I., Soulati Heshajin M., Kazemzadeh A., Zakeri M. *Journal of Alloys and Compounds* 430 (2007) 330-333.
16. Landi E., Tampieri A. , Celotti G., Sprio S. *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 2377-2387.



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Síntesis y caracterización de membranas preparadas a partir de poliuretanos urea con extendedores de cadena basados en diaminas aromáticas.

Loría-Bastarrachea M.I., Gutiérrez-Mejía A.A., Santiago-García J.L., Pérez-Padilla Y., Aguilar-Vega M.J.

Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Unidad de Materiales, Calle 43 No. 130, Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200, Mérida, Yuc. México. e-mail: mjav@cicy.com

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis de poliuretanos urea (PUU) obtenidos a partir de polietilenglicol (PEG) y de 4,4-metilenbis(ciclohexil) diisocianato (HMDI) para obtener enlaces uretanos; mientras que para obtener los enlaces ureas se utilizó una diamina alifática, etilendiamina (HPU4) y dos diaminas aromáticas: 4,4'-hexafluoroisopropiliden diamina (HPU4-HFA3366) y 4,4'-(9-fluoreniliden) dianilina (HPU4-BFA3366). Las membranas de PUU obtenidas se caracterizaron fisicoquímicamente y se les determinó sus propiedades de transporte de gases, utilizando gases puros (CO_2 , N_2 y CH_4) y una mezcla ternaria de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$. La estructura química de los poliuretanos urea sintetizados se confirmó por FTIR-ATR y RMN- ^1H . El análisis termogravimétrico reveló que las membranas de PUU obtenidas muestran elevada estabilidad térmica, con temperaturas de descomposición superiores a 340°C ; además, estas membranas mostraron resistencia a la hidrólisis ácida. Por otra parte, la estructura amorfa de las membranas de PUU se confirmó por DRX. La membrana HPU4 presentó los coeficientes de permeabilidad más elevados para los gases puros, CH_4 , CO_2 y N_2 , evaluados a 2 atm y 35°C . Los valores de separación ideal a estas condiciones para los pares de gases CO_2/CH_4 y CO_2/N_2 , fueron en general similares en las tres membranas obtenidas. Los valores de permeabilidad para una mezcla ternaria ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$) en una proporción molar (90/4/6), mostraron una disminución en permeabilidad y en selectividad al incrementar la presión.



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



Introducción

El empleo de membranas poliméricas en procesos de separación de gases, es debido a su capacidad para transportar un gas con mayor facilidad que otro, basado en diferencias en las propiedades físicas y/o químicas entre la membrana y los elementos de la mezcla que se desea separar. Debido a una gran cantidad de innovaciones tecnológicas, el empleo de membranas en procesos de separación de gases se convirtió en una importante alternativa, debido a su gran versatilidad, ventajas económicas y seguridad ambiental, entre otras ^[1].



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Los poliuretanos urea (PUU) son una clase de polímeros con amplias posibilidades de modificar su estructura química y, por lo tanto, sus propiedades. Se constituyen principalmente de un segmento rígido y un segmento flexible, las propiedades de esta clase de materiales son altamente adaptables a la introducción de cambios controlados en la cadena principal, así como cambios en las proporciones uretano-urea ^[2,3]. En este trabajo, se reporta la síntesis y caracterización de poliuretanos urea variando el tipo de extendedor de cadena responsable del enlace urea; esperando que las modificaciones mediante diaminas aromáticas, contribuyan a mejorar las propiedades de resistencia térmica y de hidrólisis ácida, así como también, las propiedades de separación de gases ^[4,5].

Metodología

Síntesis de los poliuretanos urea (PUU)

Los poliuretanos urea se sintetizaron por el método de dos pasos. En el primer paso, se sintetizó un prepolímero bifuncionalizado con isocianato a partir de polietilen glicol (PEG, 1500 g/mol) y 4,4- metilenbis(ciclohexil) diisocianato (HMDI) en una relación molar 1:2, respectivamente. En el segundo paso, se adicionó un extendedor de cadena (diamina) para incrementar el peso molecular y obtener un enlace urea. La reacción se llevó a cabo usando una cámara aislada mantenida a 16 ± 1 % de humedad relativa, bajo atmósfera de nitrógeno seco y a 110°C durante 3 horas en cada paso. Las membranas densas de los PUU sintetizados, HPU4, HPU4-HFA3366 y HPU4-BFA3366, se elaboraron por el método de evaporación de disolvente, utilizando un solución polimérica al 15% (p/v) en tetrahidrofurano.

Caracterización de los PUU

Las estructuras químicas de los PUU sintetizados se corroboraron mediante FTIR-ATR y RMN-¹H, usando un espectrofotómetro FTIR Nicolet modelo Protegé 460 en el intervalo de $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, utilizando 100 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} a una velocidad de 0.6329 cm/s ; mientras que el análisis de RMN-¹H se llevó a cabo en un espectrómetro Bruker modelo Avance



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS

DMX500 operado a 400 MHz, usando como disolvente dimetilformamida deuterada (DMF- d_7), dimetilsulfóxido (DMSO- d_6) y como estándar interno tetrametilsilano (TMS). La estabilidad térmica de todos los materiales se evaluó en un analizador termogravimétrico TGA-7 (Perkin-Elmer), en un intervalo de temperatura de 50 a 600°C utilizando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno. La posible presencia de cristalinidad, se determinó utilizando un Difractómetro de rayos X SIEMENS 5000, operado a 40 Kv y 15 mA. Los datos fueron colectados en un intervalo angular de 2 a 60 ° 2 θ con incrementos de barrido de 0.05 °/min. La resistencia a la hidrólisis ácida se llevó a cabo utilizando muestras de membranas (1.0x1.0x0.1 cm³) previamente secadas a 60°C en vacío durante 24 h; posteriormente se colocaron en 20 mL de una solución 1N de ácido sulfúrico (H₂SO₄) durante 24 horas a 35 y 65°C.

El coeficiente de permeabilidad, P , a gases puros (CO₂, N₂ y CH₄) de las membranas de PUU se evaluó en una celda de permeación de gas de volumen constante, utilizando el método de estado estacionario (*Time lag*). Las determinaciones se llevaron a cabo a diferentes temperaturas (35, 45 y 55°C) y 2.0 atm de presión. El factor de separación ideal se determinó relacionando la permeabilidad del par de gases puros. El coeficiente de P para la mezcla ternaria de gases CH₄/CO₂/N₂ en una proporción molar de 90/4/6% (mol/mol), se determinó en una celda de permeación de gases de flujo cruzado y acoplada a un cromatógrafo de gases. La permeabilidad se determinó a diferentes presiones (2 y 5 atm) y a 35°C, empleando He como gas acarreador, con un flujo de 10 cm³/min.

Resultados y Discusiones

El análisis por FTIR- ATR de los PUU (figura 1), confirmó la presencia de bandas de absorción a 3350 y 1720, correspondientes a los estiramientos de los enlaces N-H y C=O del enlace uretano, y en 1550 cm⁻¹ de flexión del enlace C-N-H. Además, se confirmó la incorporación del segmento de poliéter al observarse la presencia de bandas de absorción a 2990 y 1090 cm⁻¹, correspondientes a los estiramientos de los enlaces C-H de metilenos y C-O-C, respectivamente, los cuales son característicos de polietilén glicol (PEG). Por otra parte, los análisis de RMN- ¹H (datos no mostrados) confirmaron las reacciones de policondensación, así como la estructura química de los PUU.

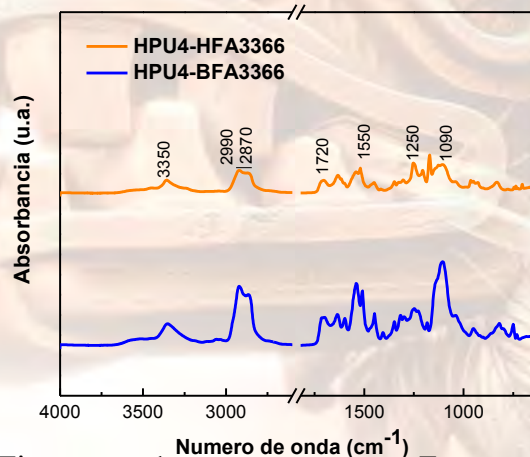


Figura 1. Espectros de FTIR-ATR de las membranas de poliuretano-urea.

Tabla 1. TGA y DRX de las membranas de poliuretano-urea.

Polímero	^a T _d	%Perdida masa a 400 °C	^b DRX (2θ)
HPU4	347, 413	56	
HPU4-HFA3366	¹ 344, ² 415	60	19.4
HPU4-BFA3366	¹ 365, ² 425	42	19.7

^a T_d Punto máximo de descomposición (derivada),
^b Difracción de rayos X.

En la tabla 1 se muestran las propiedades térmicas y el valor del pico máximo en el índice de difracción de rayos X de las membranas de PUU sintetizadas en el presente estudio. Los resultados del análisis termogravimétrico mostraron que la descomposición térmica de los PUU inicia en 300°C, lo cual es atribuido a la degradación de los enlaces éteres (C-O-C) presentes en el poliéter, (PEG), utilizado para preparar el segmento uretano en los PUU, el cual presenta una temperatura de descomposición entre 280 y 330°C. También, se observó que entre 400°C y 434°C ocurre la mayor pérdida de masa. Por otra parte, en la misma tabla se presenta la pérdida de masa a 400°C, resultando que la membrana de HPU4-BFA3366 presenta una mayor estabilidad, lo que se atribuye a la aromaticidad del grupo fluoreno. Los resultados de difracción de rayos X, DRX, de las membranas de poliuretano urea mostraron un halo característico de materiales amorfos con un máximo centrado alrededor de 19° 2θ. La membrana HPU-BFA3366 presentó un mayor orden ya que se observó una menor amplitud en los picos amorfos en comparación con la membrana HPU4-HFA3366.

Los resultados de degradación hidrolítica en medio ácido nos proporcionaron información sobre la estabilidad de las membranas de PUU y su posible uso como membranas para procesos de separación de gases ácidos (CO₂ y H₂S). La membrana HPU4 presentó un incremento en la rigidez. Por otra parte, las membranas de HPU4-BFA3366 y HPU4-HFA3366, no mostraron



cambios durante un periodo de 24 hrs a las dos temperaturas evaluadas (35 y 65 °C). Indicando que los PUU conteniendo BFA y HFA son más resistentes a la hidrólisis ácida debido a la presencia de grupos aromáticos y grupos trimetilfluoruros (-CF₃), respectivamente

En la Tabla 2 se reportan los coeficientes de P a gases puros de las membranas obtenidas. Se observó que el coeficiente de P decreció en el orden siguiente $P_{CO_2} \gg P_{CH_4} > P_{N_2}$, en las tres membranas. Este comportamiento se atribuye a una mayor interacción entre el CO₂ y los enlaces C-O-C presentes en el segmento flexible de poliéter. Además, se observó que al utilizar diaminas aromáticas en el segmento urea los coeficientes de P disminuyeron en el siguiente orden HPU4>HPU4-HFA3366>HPU4-BFA3366. Sin embargo, la membrana HPU4-HFA3366 presentó mayor capacidad de separación ideal.

Tabla 2. Coeficientes de permeabilidad y selectividad ideal, medidos a 35 °C y 2.0 atm de presión para gases puros en membranas basadas en poliuretano urea.

Membrana	Coeficiente de Permeabilidad (Barrer)			Factor de separación (α)	
	CO ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂ / CH ₄	CO ₂ / N ₂
HPU4	85.31	6.05	3.12	14.10	27.34
HPU4-HFA3366	47.2	3.31	1.65	14.22	28.10
HPU4-BFA3366	9.75	0.894	0.72	10.96	13.54

1 Barrer: $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \text{ s cmHg}$

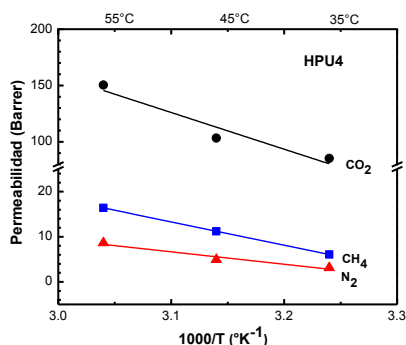


Figura 2. Comportamiento de los coeficientes de permeabilidad en función de la temperatura en gases puros para la membrana HPU4.

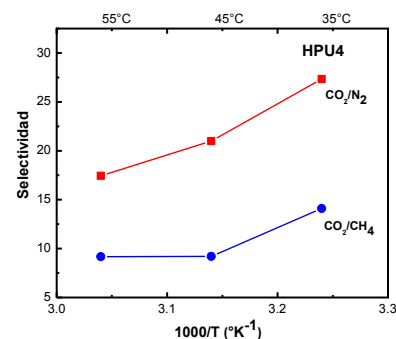


Figura 3. Comportamiento de los factores de separación ideal en función de la temperatura en gases puros para la membrana HPU4.

En
vist
a
de
los
res
ult
dos
de
per
me
abil

idad obtenidos, se seleccionó la membrana HPU4 para evaluar su coeficiente de permeabilidad de gases puros a diferentes presiones y temperaturas. En la figura 2 se muestra el efecto de la temperatura sobre el coeficiente de permeabilidad de gases puros en la membrana HPU4, se pudo observar que el valor de P para todos los gases evaluados (CO_2 , CH_4 , y N_2) incremento 2 veces su valor al incrementar la temperatura de 35 a 55°C. Además, interesantemente este incremento en la temperatura mejora la separación ideal para el par de gases CO_2/CH_4 y CO_2/N_2 (Fig. 3). Este comportamiento puede ser debido a que al aumentar la temperatura 55°C podemos encontrar la región de PEG completamente amorfa facilitando la interacción entre el CO_2 y los enlaces éter (CO-C)^[6], presentes en las membranas de HPU4.

Los coeficientes de permeabilidad, utilizando una mezcla de gases ternaria compuesta por $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ en una proporción molar de 90/4/6% (mol/mol), fueron medidos en las membranas de HPU4, HPU4-HFA3366 y HPU4-BFA3366, y se muestran en la tabla 3. Interesantemente, un incremento en la presión de 2 a 5 atm no modifica los coeficientes de permeabilidad de la membrana HPU4, mientras que en las membranas HPU4-HFA3366 y HPU4-BFA3366, este incremento de presión significó una disminución de sus propiedades de transporte a los gases presentes en la mezcla ternaria evaluada. El efecto de la presión sobre la separación de gases de la mezcla ternaria se muestra en la tabla 4. Observándose que la membrana HPU4-BFA3366 presentó la mayor capacidad de separación para el par de gas CO_2/CH_4 .

Tabla 3. Coeficiente de Permeabilidad a 35°C y a diferentes presiones (2 y 5 atm) para una mezcla ternaria ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$) en una proporción molar (90/4/6) en membranas de poliuretanos urea.

Membrana	Permeabilidad $\Delta P=2$ (Barrer)			Permeabilidad $\Delta P=5$ (Barrer)		
	CO_2	CH_4	N_2	CO_2	CH_4	N_2
HPU4	79.33	2.12	29.56	79.41	2.81	19.45
HPU4-HFA3366	116.93	2.37	23.41	94.03	2.28	14.15
HPU4-BFA3366	75.67	0.691	24.64	52.91	0.679	14.4

1 Barrer: $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$

Tabla 4. Factores de separación a 35°C y a diferentes presiones (2 y 5 atm) para una mezcla ternaria ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$) en una proporción molar (90/4/6) en membranas de poliuretano urea.

Membrana	Factores de separación a $\Delta P=2$	Factores de separación a $\Delta P=5$
----------	--	--



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

	CO ₂ / CH ₄	CO ₂ / N ₂	N ₂ / CH ₄	CO ₂ / CH ₄	CO ₂ / N ₂	N ₂ / CH ₄
HPU4	37.42	2.68	13.94	28.26	4.08	6.92
HPU4-HFA3366	49.34	5.00	9.87	41.24	6.64	6.21
HPU4-BFA3366	109.51	3.07	35.66	77.92	3.67	21.21

Conclusiones

Las membranas de PUU sintetizadas en este trabajo muestran que la presencia de grupos aromáticos, HPU4-BFA3366 y HPU4-HFA3366, aumenta la estabilidad térmica y la resistencia a la hidrólisis ácida, en comparación con PUU alifáticos, HPU4. Los coeficientes de permeabilidad, P , a gases puros en todas las membranas siguen el orden $P_{CO_2} \gg P_{CH_4} > P_{N_2}$ y son más altos en la membrana HPU4; dicha membrana mejora su coeficiente de permeabilidad y de separación ideal al incrementar la temperatura; además no muestra variación en tales parámetros cuando se incrementa la presión de 2 a 5 atm, al evaluar una mezcla ternaria de CH₄/CO₂/N₂ en una proporción molar de 90/4/6% (mol/mol) respectivamente. Por otra parte, la membrana HPU4-BFA3366 mostro una mayor capacidad de separación en la mezcla ternaria al par de gases CO₂/CH₄ a 35°C y 2 atm de presión.

Agradecimiento

Los autores agradecen el apoyo otorgado para este trabajo por el proyecto 127499 del fondo CONACYT-SENER hidrocarburos.

Referencias

- [1] A.W. Grabczyk, A. Jankowski, *Separation and Purification Technology*, 57, 413 (2007).
- [2] M. Sadeghi, M.A. Semsarzadeh, M. Barikani, B. Ghalei, *J. Membr. Sci.*, 354, 40 (2010).
- [3] M. Faria, M. Rajagopalan, M. N. de Pinho, *J. Membr. Sci.*, 387-388, 66 (2012).
- [4] C. Carrera-Figueiras, M. Aguilar-Vega, *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.*, 43, 2625 (2005).
- [5] M. Calle, A.E. Lozano, J. de Abajo, J.G. de la Campa, C. Álvarez, *J. Membr. Sci.*, 365, 145 (2010).
- [6] S.R. Reijerkerk, A. Arun, R.J. Gaymans, K. Nijmeijer, M. Wessling, *J. Membr. Sci.*, 359, 1-2, 54 (2010).



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Influencia del tamaño de las nano-partículas de poli(láctido-co-glicólido) sobre la estabilidad coloidal de los látices durante almacenamiento

J.C. Ramírez-Contreras¹, P.J. Hernández-Belmares², E.L. Vargas-Reyes¹.

¹Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Departamento de Procesos de Polimerización, Saltillo, Coahuila, México – jorge.ramirez@ciqa.edu.mx; ²Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, Saltillo, Coahuila, México.

RESUMEN

En esta investigación se muestra lo importante que puede llegar a ser el tamaño de partícula en los látices de poli(láctido-co-glicólido) (PLGA) para permanecer coloidalmente estables durante almacenamiento. Esto se logró observar al dar seguimiento al diámetro de partícula (D_p) y contenido de polímero disperso en los látices de PLGA al 5, 3 o 1% p/p al utilizar como estabilizador el poli(alcohol vínilico) (PVA) de diferente peso molecular ($M_w = 13-23, 31-50$ o $85-124$ KDa) variando su concentración (3, 9 y 15 g/L). El PLGA fue elaborado mediante polimerización en masa a 130°C utilizando los dímeros cíclicos láctido y glicólido. Los látices de PLGA fueron elaborados via emulsión-evaporación a 25°C y posteriormente, almacenados a



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

temperatura ambiente durante 28 días para su estudio. Si bien, la estabilidad coloidal mejoró al incrementar la concentración de PVA para un peso molecular dado ($M_w = 13-23$ KDa), poco efecto se observó al variar el peso molecular del PVA a una concentración dada (15g/L). En ambos casos, fue imposible evitar la sedimentación parcial de las nanopartículas de PLGA, inestabilidad que fue corroborada experimentalmente al realizar la determinación del contenido de PLGA disperso. Finalmente, fue posible obtener un látex coloidalmente estable al tener un contenido de PLGA disperso del 1% p/p y un Dp de ≈ 245 nm, por lo que se concluye que la velocidad de sedimentación no solamente dependió de la concentración y peso molecular del PVA utilizado, sino que también de los valores de Dp para cada contenido de PLGA disperso evaluado.

Introducción

En los últimos años se han elaborado polímeros sintéticos que por ser biodegradables y biocompatibles han tenido alguna aplicación en campo de médico. Tal es el caso de los polímeros tipo poliéster como el poli(láctido) (PLA), el poli(glicólido) (PGA) y el poli(láctido-co-glicólido) (PLGA) los cuales dependiendo de sus características, han tenido diversas aplicaciones como por ejemplo la elaboración de hilos para suturas, clavos y liberación controlada de fármacos [1]. En lo que respecta a este último, el PLGA se ha utilizado en forma de nanopartícula como una alternativa prometedora en el tratamiento de pacientes con cáncer [2]. Las nano-partículas de PLGA se pueden elaborar partiendo de polímero pre-formado al utilizar el método emulsión-evaporación [2].

Dicho método consiste en disolver por un lado, el polímero obtenido vía polimerización por apertura de anillo (ROP) en un solvente orgánico y por el otro, el tensoactivo en agua. Posteriormente, ambas soluciones se mezclan con la finalidad de emulsionar el sistema a altas velocidades de agitación. Posteriormente, el solvente orgánico se evapora con el fin de dar rigidez a las nanopartículas y formar un látex. Entre los estabilizadores que se han utilizado se encuentran los de tipo aniónico, catiónico y los no iónicos siendo éstos últimos los de mayor uso, en particular los de la familia PVA.

De acuerdo a lo reportado en la literatura diversos estudios se han realizado al elaborar las nanopartículas de PLGA. Por ejemplo, Julienne y col.[3] elaboraron dichas nanopartículas utilizando diferentes tensoactivos (MC, PVA y lecitina) en diferentes concentraciones. En general, ellos concluyeron que el Dp disminuyó conforme aumentó la concentración de tensoactivo, en cada caso. Asimismo, dicho grupo estudió el efecto de la concentración de PLGA (0.79, 2.5, 5 y 7.5% p) sobre el Dp al mantener constante la concentración de PVA en 0.5% (p/v). Al respecto, encontraron que el Dp incrementó a medida que el contenido de polímero fue mayor. Dicho comportamiento coincide con lo reportado por otros grupos de investigación [4] y lo atribuyen al aumento de viscosidad en el sistema al momento de elaborar las nano-partículas vía emulsión-evaporación, así como al aumento de probabilidades de coalición entre las partículas formadas aumentando el Dp.



Experimental

En la Tabla 1 se muestra la formulación utilizada en la síntesis de PLGA vía ROP a 130°C, mientras que en la Tabla 2 las formulaciones y condiciones utilizadas en la elaboración de las nano-partículas de PLGA vía emulsión-evaporación a 25°C; once látices de PLGA fueron elaborados.

Tabla 1. Formulación utilizada en la síntesis de PLGA vía ROP a 130°C.

Prueba	Relación (p/p) LA/GA	Moles de LA	Moles de GA	MON/CAT	Moles de catalizador	ROH/ CAT	Moles de alcohol
2	88/12	2,1388	0,3618	2000	1.25×10^{-3}	1	1.25×10^{-3}

PM del LA=144 g/mol, PM de GA=116.07 g/mol, PM de octanoato estañoso=405.11 g/mol, PM de 1-dodecanol=186 g/mol

Tabla 2. Formulaciones y condiciones utilizadas en la elaboración de las nanopartículas de PLGA vía emulsión-evaporación.

Polímero	PLGA											
PM del PVA, KDa	13-23			31-50			85-124					
C.P.D (% p)	1	3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
[PVA], g/L	15	15	3	9	15	3	9	15	3	9	15	15
Disolución acuosa												
PVA, g	2.1	2.1	0.4	1.3	2.1	0.4	1.3	2.1	0.4	1.3	2.1	2.1
Agua, g	143			143			143			143		
Disolución orgánica												
Acetato de etilo, g	144			144			144			144		
PLGA, g	1.5	4.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
Condiciones												
Vel. agitación, rpm	17,500			17,500			17,500			17,500		
Agitación, min	3			3			3			3		
Temp., °C	25			25			25			25		

La preparación de cada una de los látices especificados en la Tabla 2 se describe a continuación. En un vaso de precipitado de 500 mL se disolvió el PLGA en acetato de etilo mientras que en otro vaso del mismo volumen, se preparó la solución acuosa de PVA. Logrado lo anterior, la fase acuosa fue vertida en la fase orgánica y la mezcla generada fue agitada con la ayuda del ultraturrax dando origen a la emulsión. Después, la emulsión fue colocada en el rotavapor para eliminar el acetato de etilo y dar rigidez a las nanopartículas dispersas (látex). Entre los estudios realizados a cada una de los látices se encuentra la determinación del Dp por dispersión de luz y el C.P.D. (%p) por gravimetría. Finalmente, los látices se almacenaron en frascos vidrio con tapa durante 21-28 días a 25°C, con el objeto de estudiar su estabilidad coloidal en función de las variables involucradas (PM y concentración de PVA además del contenido de PLGA disperso).

Resultados y Discusión

En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos por ¹H-RMN, DSC y GPC del PLGA sintetizado vía ROP a 130°C.

Tabla 3. Caracterización del PLGA obtenido vía ROP a 130°C.

LA/GA peso total (g)	Relación LA/GA en PLGA experimental (p/p)	Mw (KDa)	Mn (KDa)	Tg (°C)
350	92/8	98	41	50

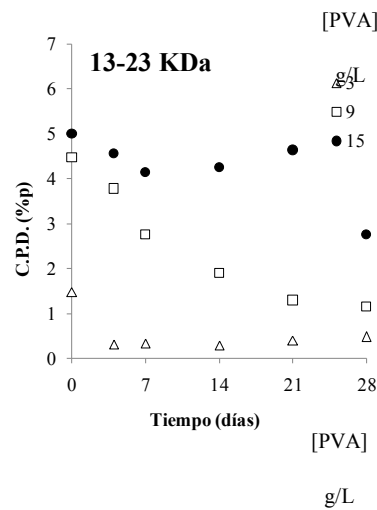
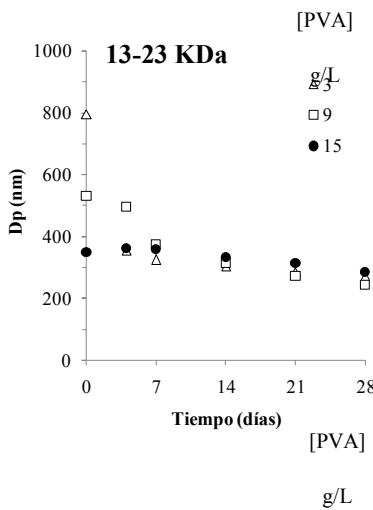
En la Tabla 4 se muestran los resultados de Dp y C.P.D. (%) de los látices elaborados vía emulsión- evaporación a 25°C. Se puede observar como al incrementar la concentración de PVA manteniendo constante el C.P.D. teórico en 5% p, dio como resultado un menor valor de Dp. Asimismo, nótese como la estabilidad coloidal de los látices incrementó dando como resultado un C.P.D. experimental muy cercano al 5% p (valor teórico). Tanto la disminución en Dp como el incremento en el C.P.D. coinciden con lo reportado por Julienne y col.[3].

Tabla 4. Caracterización de los látices de PLGA por dispersión de luz y gravimetría.

Polímero PM del PVA, KDa C.P.D (% p) teórico [PVA], g/L Dp, nm	PLGA											
	13-23			31-50			85-124					
	1	3	5	5	5	5	3	9	15	3	9	15
	15	15	3	9	15	3	9	15	3	9	15	
	24	27	79	53	34	96	49	37	1044	62	501	
	5	3	6	1	9	3	2	3	3			

C.P.D. exp. (% p) 1 2.9 1.3 4.5 5 3.9 4.8 4.9 4.7 4.9 4.8

En la Figura 1 se muestra la evolución de Dp y C.P.D. de los látices de PLGA almacenados a temperatura ambiente (25°C), en función del peso molecular del PVA variando su concentración. Se puede observar como la estabilidad coloidal de las nano-partículas de PLGA mejoró al incrementar la concentración de PVA para cada peso molecular dado; información que se logró corroborar al dar seguimiento al C.P.D. el cual siempre se mantuvo por arriba del 3.5%p, en cada caso. Dicho incremento en la concentración de PVA para cada PVA utilizado, ocasiono que el Dp al inicio del almacenamiento fuera menor. Ahora bien, si compramos los Dp iniciales al utilizar diferente peso molecular de PVA manteniendo constante la concentración de PVA en 15 g/L, podría sugerir que la estabilidad coloidal fue mayor al utilizar el peso molecular de 13-23 KDa por haber obtenido un menor Dp (349 nm).



Coahuila de Zaragoza "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
 COATZACOALCOS

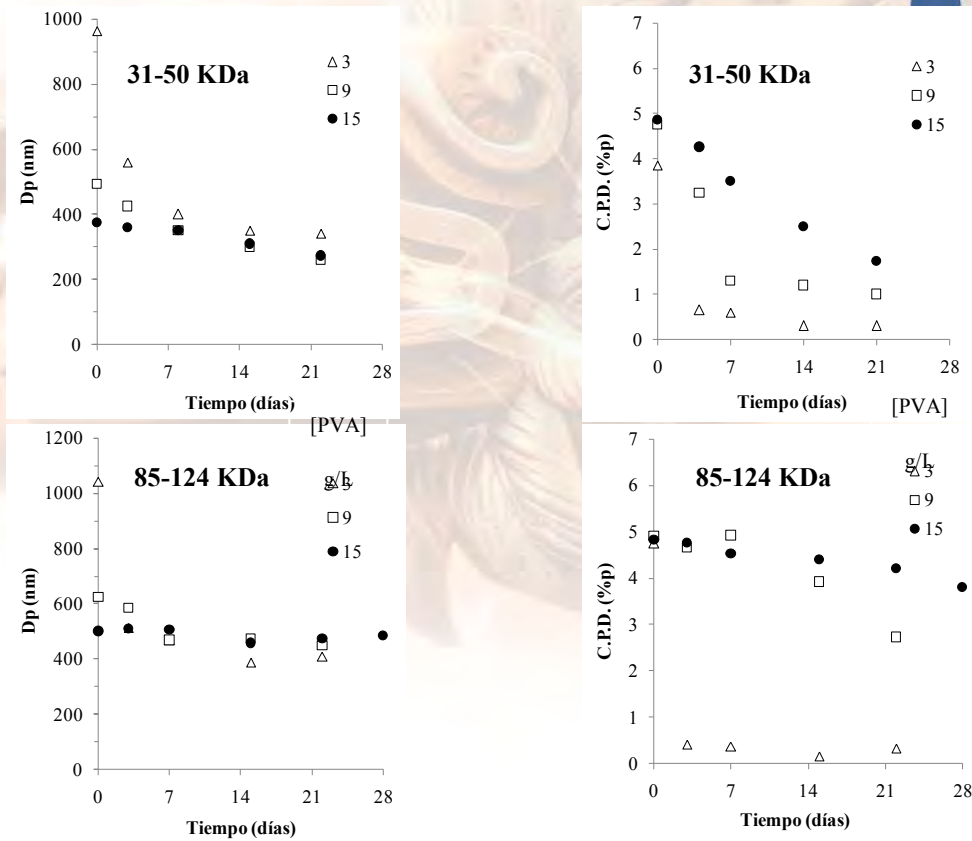


Figura 1. Evolución del diámetro de partícula (D_p) y contenido de polímero disperso (C.P.D.) de los látices de PLGA almacenados a temperatura ambiente (25°C), en función del peso molecular del PVA variando su concentración.

Debido a que posiblemente el D_p estaba desempeñando un rol importante en lo referente a la estabilidad coloidal del látex durante almacenamiento, se optó por realizar otro estudio con el objeto de disminuir la cantidad de PLGA disperso del 5 al 3 y 1 %p manteniendo constante la concentración de PVA= 13-23 KDa en 15 g/L, esto con finalidad de disminuir el D_p de acuerdo a lo reportado en la literatura [3] y con ello, estudiar su influencia sobre la estabilidad coloidal del látex durante almacenamiento, como se muestra en la Figura 2.

Contenido de
PLGA, %p

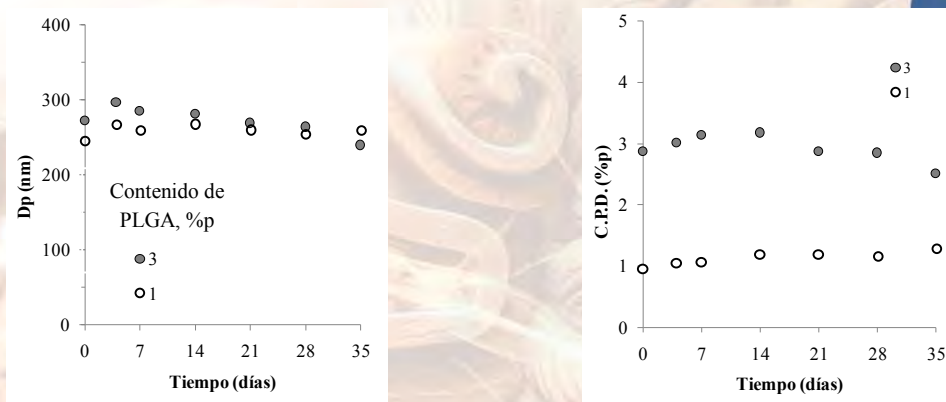


Figura 2. Evolución del diámetro de partícula (Dp) y contenido de polímero disperso (C.P.D.) de los látices de PLGA almacenados a temperatura ambiente (25°C), en función del contenido de polímero disperso utilizando el PVA = 13-23 KDa en una concentración de 15 g/L.

En la figura de arriba (lado izquierdo) se puede observar como los valores de Dp fueron menores a los 300 nm. Asimismo, se puede notar como la estabilidad coloidal de los látices mejoró considerablemente de acuerdo a la evolución en el C.P.D. Con dicho estudio queda de manifiesto que la estabilidad coloidal no solo dependió del peso molecular del PVA y de su concentración, sino también del contenido de polímero disperso cuando se trata de estabilizar nano-partículas de PLGA.

Conclusiones

La estabilidad coloidal de las nano-partículas de PLGA mejoró al incrementar la concentración de PVA para un peso molecular dado, aunque no fue posible mantenerlas coloidalmente estables al utilizar el 5%p de polímero disperso durante almacenamiento. Por otro lado, fue posible obtener un látex coloidalmente estable al tener un contenido de PLGA disperso del 1%p y un Dp de ≈ 245 nm, por lo que se concluye estabilidad coloidal no solamente dependió de la concentración y peso molecular del PVA utilizado, sino que también de los valores de Dp y C.P.D. cuando se trata de estabilizar nano-partículas de PLGA.

Referencias

- [1] Gilding, D. K.; Reed, A. M.; *Polymer*; 20 (1979), 1459.
- [2] Astete, C. E.; Sabilov, C. M.; *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*; 17 (2006), 247-289.
- [3] Julienne, M.; Alonso, M.; Gomez Amoza, J.; Benoit, J.; *Drug Development and Industry Pharmacy*; 18 (1992), 1063.

[4] Mainardes, R. M., Evangelista, R. C.; *International journal of Pharmaceutics*; 290 (2005), 137-144.[8] Quintanar-Guerrero, D.; Fessi, H.; Allémann, E.; Doelker, E.; *International Journal of Pharmaceutics*; 143 (1996), 133-141.



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Nanocompuestos EVA/Almidón: Preparación y caracterización estructural.

Miguel A. García Muñoz¹, Mario Valera Zaragoza^{1*}, Alejandro Aparicio-Saguilán², Erick. A. Juárez Arellano¹, Julián Hernández Torres³.

¹Instituto de Química Aplicada, Universidad del Papaloapan, Circuito Central 200, Col. Parque Industrial, 68301, Tuxtepec, Oaxaca, México. mvalera@unpa.edu.mx



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS

Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



²Instituto de Biotecnología, Universidad del Papaloapan, Circuito Central 200, Col. Parque Industrial, 68301, Tuxtepec, Oaxaca, México.

³Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología, Universidad Veracruzana, Calz. Ruiz Cortínez 455, Col. Costa Verde, 94292, Boca del Río, Veracruz, México.



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

RESUMEN

Uno de los retos tecnológicos que ha prevalecido desde hace varios años es la obtención de materiales biodegradables que puedan sustituir a algunos termoplásticos sintéticos, preferentemente en la industria de los empaques. Dentro de la búsqueda de soluciones para este reto se ha experimentado con polímeros naturales como la celulosa o el almidón y con la combinación de polímeros sintéticos con biopolímeros. En este último caso, el primer polímero puede otorgar las propiedades mecánicas requeridas y el segundo, el carácter biodegradable. Debido a las características propias de cada polímero, la compatibilidad juega un papel muy importante. En este trabajo, se muestran algunos resultados de la preparación de películas compatibilizadas poli(etileno-acetato de vinilo)-almidón. El uso de la arcilla organomodificada cloisite 30B permitió la obtención de películas nanoestructuradas homogéneas con propiedades mecánicas incrementadas. Cambios en la distancia interplaca mostrados en patrones de difracción por XRD y en análisis termogravimétrico, así como una morfología de placas nanométricas obtenida por SEM, confirmaron la nanoestructuración del sistema.

Introducción

Desde hace aproximadamente dos décadas se ha estudiado la formación de nanocompuestos polímero/arcilla, con ello se sabe que la dispersión nanométrica de la arcilla incrementa considerablemente las propiedades del polímero con quien se combina. No obstante, diversos reportes han mostrado diferencias de dispersión de las placas nanométricas de la arcilla dependiendo de las características del polímero y del método de mezclado [1]. Otros reportes enfocados a sistemas ternarios que incluyen a la arcilla han mostrado la importancia de la compatibilidad entre los componentes para obtener nanocompuestos con incrementos en las propiedades [2]. Ya sea en un sistema binario o ternario, el copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA) ha sido estudiado para obtener materiales con incremento en las propiedades por efecto de la incorporación de un arcilla y con aprovechamiento de las características tanto de la parte etilénica como del acetato de vinilo en el copolímero.

Además, debido a su carácter polar proporcionado por el VA, el EVA convenientemente ha sido aprovechado para favorecer la exfoliación de las placas de la arcilla montmorillonita, esto utilizando al EVA como una matriz polimérica o como un compatibilizante con otro polímero en un sistema ternario [3,4].

Por otro lado, el almidón es un polímero natural muy utilizado en diversos procesos alimenticios. Se extrae de diversas fuentes agrícolas, tales como el maíz, la papa, el arroz y el trigo. No



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

obstante, existen otras fuentes no convencionales como el mango, la yuca, el plátano, las cuales pueden ser una alternativa a la obtención y producción de almidón. Debido a su naturaleza, el almidón es biodegradable, como consecuencia puede ser aprovechado para generar películas con este comportamiento. Desde hace algunos años se ha estudiado la formación de materiales compuestos basados en almidón combinado con arcillas dispersadas nanométricamente [5]. Esto con el fin de incrementar las propiedades mecánicas y disminuir la solubilidad en agua y la permeabilidad a gases del almidón, dado que por su alto contenido de grupos hidrofílicos es susceptible a la absorción de agua y como consecuencia tiene propiedades mecánicas débiles.

Con base en estudios anteriores sobre la dispersión nanométrica de arcillas sobre EVA [6], la dispersión de arcilla sobre almidón de plátano y la formación de películas [7], el presente trabajo tiene como fin mostrar resultados de la combinación del polímero sintético EVA con almidón de plátano macho y arcillas organomodificadas para obtener un sistema nanocompuesto ternario con altas propiedades mecánicas similares a las del EVA, pero con un comportamiento biodegradable por presencia del almidón.

Experimental

Materiales y métodos

Se utilizó EVA con 40 % de acetato de vinilo comercial denominado ELVAX 40w de DuPont Co., almidón de plátano macho y arcillas organomodificadas cloisite 20A y cloisite 30B de Southern Clay Co. El almidón fue aislado de plátano macho a través de molienda, lavado con ácido cítrico y tamizado a través de diferentes mallas. Los nanocompuestos fueron obtenidos mediante disolución de los polímeros EVA y almidón y dispersión de la arcilla en cloroformo durante 30 min, utilizando una velocidad de mezclado de 800 rpm y un mezclador mecánico con una propela configurada para altos esfuerzos cortantes. Posteriormente con el producto y glicerol se obtuvieron películas por casting. Las películas fueron secadas durante 24 h y estabilizadas en un desecador con humedad controlada. El espesor de las películas fue de 0.15 mm. Los productos fueron caracterizados por difracción de rayos-X utilizando un difractómetro D8 Advance de Bruker, con un generador de radiación de Cu-K α con filtro de Ni. Los análisis de realizaron de 1 a 40 en 2 θ , utilizando una intensidad de 30 mA y un voltaje de 40 kV. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) para el análisis superficial y un analizador térmico simultáneo STA 6000 de Perkin Elmer para el análisis termogravimétrico de los productos.

Resultados y Discusión

La Figura 3.1 muestra los patrones de difracción de rayos-X del polímero sintético con 10 % de almidón y dos arcillas organomodificadas (cloisite 20A y cloisite 30B). Los patrones de las arcillas claramente muestran la señal de la reflexión del plano d_{001} relacionada con el espaciamiento interplaca. En los materiales ternarios, en presencia de la arcilla C20A la señal d_{001} permanece inalterable, en cambio con la arcilla C30B la señal desaparece (señalado con las flechas). Esto indica la formación de placas nanométricas de la arcilla dispersadas

individualmente sobre la mezcla polimérica. El comportamiento cristalino del almidón y del EVA es también alterado por la presencia de la arcilla, de acuerdo a la señal en $2\theta = 20$.

La diferencia de morfología por efecto del tipo de arcilla fue confirmada por SEM (Figura 3.2). Aún cuando la observación fue de la superficie de la muestra y no de cortes de la zona lateral, es posible observar el rompimiento de los aglomerados de la arcilla en apilamientos de placas y placas individuales dispersadas en la mezcla polimérica. Las flechas en la Figura 3.2b señalan a las placas individuales de la arcilla C30B. Este comportamiento de fina dispersión no se observó con la arcilla C20A (Figura 3.2a). La separación de las placas nanométricas se adjudica al grupo polar que tiene el modificante orgánico ligado a la arcilla montmorillonita en C30B, el cual puede interactuar con los grupos acetato de vinilo del EVA o bien con los grupos OH del almidón, generando suficiente compatibilidad entre los componentes para lograr la dispersión de las placas de la arcilla.

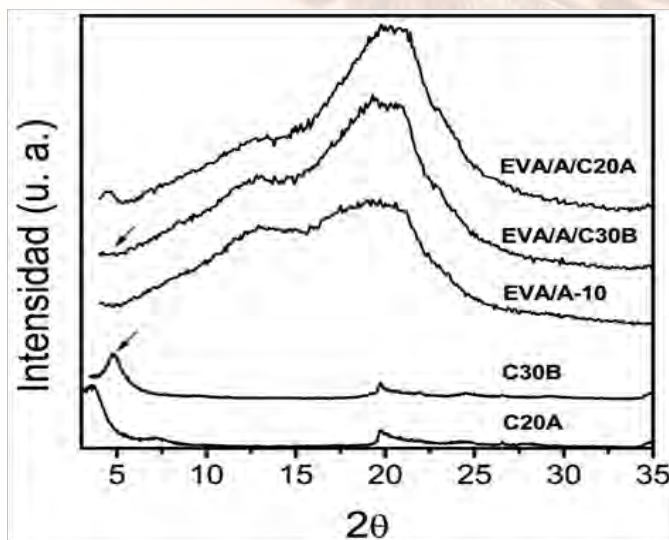


Figura 3.1. Patrones de difracción de rayos-X de la mezcla EVA/A, de los nanocompositos EVA/A/Arcilla y de las arcillas para comparación.

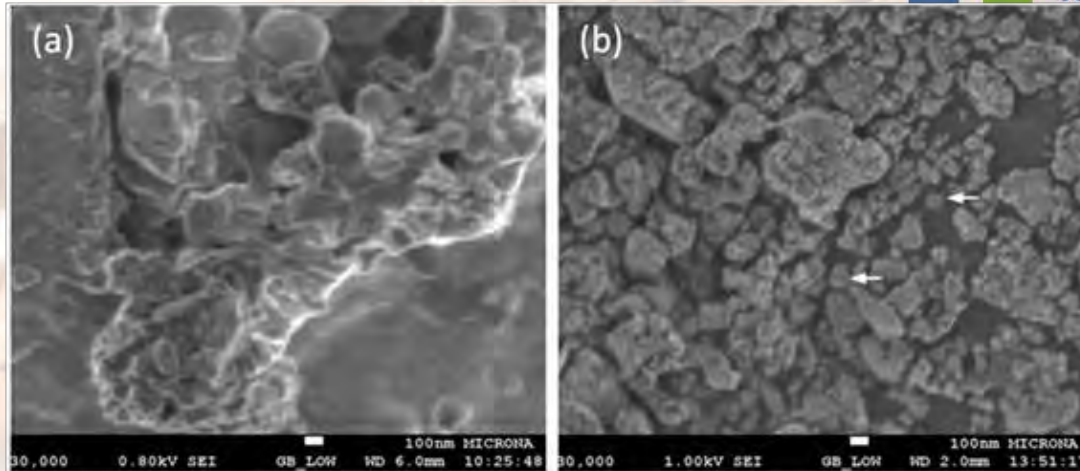


Figura 3.2. Micrografías de SEM de los nanocompositos. (a) EVA/A/C20A y (b) EVA/A/C30B.

La Figura 3.3 muestra el comportamiento de compatibilidad a través de las curvas de pérdida de peso de los nanocompuestos EVA/A/Arcilla. Es notorio que las curvas de pérdida de peso de la mezcla EVA/A y de los nanocompuestos se encuentran entre las curvas de EVA y la de almidón. Esto implica que independientemente del tipo de arcilla, esta afecta la temperatura de degradación del almidón y del EVA. Tanto la temperatura de formación del ácido acético, producto de la descomposición del acetato de vinilo como de las cadenas etilénicas del EVA disminuye por efecto de la compatibilidad de la mezcla y por presencia de la arcilla. Los efectos de compatibilidad fueron dependientes tanto de la solubilidad de ambos componentes durante la mezcla como de las condiciones de mezclado favorecidas por la propela generadora de altos esfuerzos cortantes.

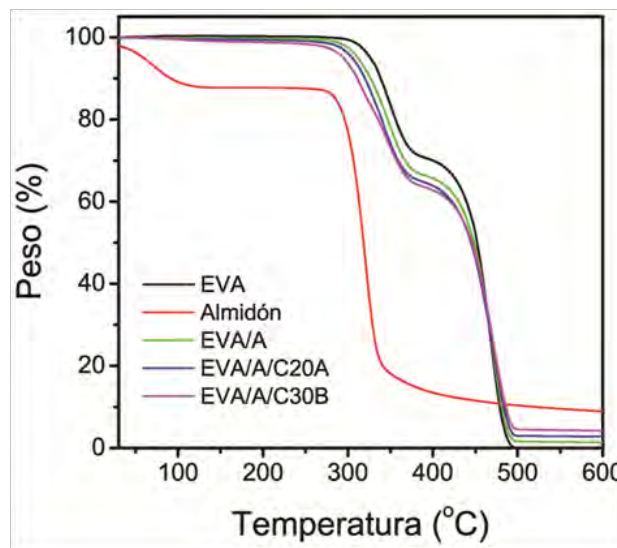


Figura 3.3. Curvas de pérdida de peso de los nanocompositos.

Conclusiones



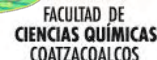
Nanocompuestos de EVA/Almidón/Arcilla fueron obtenidos por un proceso de disolución. Una alta dispersión de placas nanométricas sobre la mezcla polimérica fue obtenida preferentemente con la arcilla C30B. El comportamiento de dispersión fue adjudicado a las interacciones polares entre el modificante orgánico ligado a la arcilla con los grupos polares del acetato de vinilo y/o con los OH del almidón. Las curvas de pérdida de peso mostraron desplazamientos en la temperatura de degradación tanto del ácido acético formado como producto de degradación como de las cadenas etilénicas del EVA por efecto del mezclado y de la presencia de la arcilla.

Agradecimientos

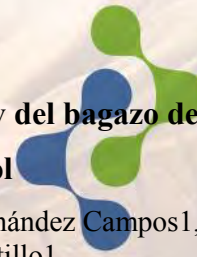
Se agradece a CONACYT a través del proyecto 82726 y a Promep (proyecto 103.5/10/0524) por el apoyo económico para el desarrollo de este trabajo.

Referencias

- [1] H. R. Dennis; D. L. Hunter; D. Chang; S. Kim; J. L. White; J. W. Cho; D. R. Paul, Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay based nanocomposites, *Polymer*, 42, 9513 (2001).
- [2] W. S. Chow; Z. A. Mohd Ishak; J. Karger-Kocsis, Morphological and rheological properties of polyamide 6/poly(propylene)/organoclay nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng.*, 290, 122-7 (2005).
- [3] C. G. Martins; N. M. Larocca; D. R. Paul, Nanocomposites formed from polypropylene/EVA blends, *Polymer*, 50, 1743-54 (2009).
- [4] M. Valera-Zaragoza; E. Ramírez-Vargas; F. J. Medellín-Rodríguez; B. M. Huerta-Martínez, Thermal stability and flammability properties of heterophasic PP-EP/EVA/organoclay nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.*, 91, 1319-1325 (2006).
- [5] B. Chen; J. R. G. Evans, Thermoplastic starch-clay nanocomposites and their characteristics, *Carbohydrate Polymers*, 61, 4555-463 (2005).
- [6] M. Valera-Zaragoza; E. Ramírez-Vargas; F. J. Medellín-Rodríguez, Preparation and morphological evolution of heterophasic PP-EP/EVA/organoclay nanocomposites: Effect of the nanoclay organic modifier, *J. Appl. Polym. Sci.*, 108, 1986-1994 (2008).
- [7] D. Agüero Valdez, Preparación y caracterización de nanocompuestos de almidón de plátano modificado/arcilla. Tesis de Licenciatura. Universidad del Papaloapan (2012).



Influencia del tipo de ácidos en el pretratamiento organosolv del bagazo de caña de azúcar para la producción de bioetanol



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Maria Magdalena Dominguez Dominguez¹, Francisco Javier Hernández Campos¹, Manuel Jesús Granados Baeza¹, Alberto Álvarez Castillo¹

¹ Instituto Tecnológico de Zacatepec, División de Estudios de Posgrado e Investigación –Depto. de Ingeniería Química y Bioquímica – Depto. de Ciencias Básicas, Calzada Tecnológico No. 27, Col. Ampl. Plan de Ayala, Zacatepec, Morelos, México, C.P. 62780. mmagdalenadd@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se analizó la influencia de las variables de proceso sobre las variables dependientes, contenido de celulosa y lignina, en el pretratamiento del bagazo de caña de azúcar con etanol, con una relación sólido/líquido de 1/5, en dos etapas: con ácido sulfúrico (1.25 % en base a fibra seca), bajo las siguientes condiciones de tiempo de reacción (1, 1.5 y 2 h), temperatura (50, 70 °C y ebullición) y relación de soluciones EtOH/H₂O (25/75, 50/50 y 75/25); y con ácidos orgánicos (ácido acético, cítrico y fórmico) a concentraciones de 5, 10 y 15%, a un tiempo de reacción de 1 h, temperatura de ebullición y relación EtOH/H₂O de 50/50. La determinación porcentual de celulosa y lignina, en el bagazo natural y pretratado fue por métodos gravimétricos, para cada uno de los puntos experimentales. Se estudió y analizó el pretratamiento para obtener las mejores condiciones del proceso. El pretratamiento organosolv con catalizador ácido es eficiente en la reducción de la cantidad de lignina. Con H₂SO₄ la reducción máxima del 33.45 %, y las mejores condiciones de reacción se encuentran a una relación de EtOH/H₂O de 50/50, a temperatura de ebullición (82 °C), por 1.5 h; usando ácidos orgánicos se determinó el ácido fórmico afectó significativamente el contenido porcentual de lignina en el bagazo de caña, con un contenido residual de 15.6333 % y una reducción máxima alcanzada del 33.83 %, al 15% (p/p).

Introducción

El bagazo de caña de azúcar 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 (cristalinidad de la celulosa, los grupos acetilos de la hemicelulosa y los enlaces entre la hemicelulosa y la lignina), además de aumentar el área superficial y eliminar o disminuir la presencia de sustancias que interfieren o dificultan la hidrólisis (1). El pretratamiento permite que los rendimientos en la hidrólisis de celulosa aumenten con respecto a los rendimientos teóricos a valores mayores al 90%. El proceso organosolv utiliza un solvente orgánico o una mezcla acuosa de los mismos para eliminar o descomponer la red de la lignina. Al elegir solventes para un proceso, se debe tener en cuenta que, después del proceso, los solventes deben ser retirados y preferentemente reciclados, ya que son a menudo inhibidores en los procesos biológicos (2).



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS

Por lo tanto, no sólo el precio del solvente debe ser considerado, sino también la sencillez de su recuperación. El uso de alcoholes de bajo peso molecular tales como etanol y metanol se ha preferido, ya que es relativamente fácil para separarlos por ebullición y condensación. La principal ventaja de la extracción organosolv de la lignina es que, a diferencia de los procesos químicos de deslignificación, la fracción líquida contiene lignina de bajo peso molecular con una alta pureza, que puede tener varios usos (3).

Experimental

Preparación y caracterización del bagazo de caña de azúcar

El bagazo de caña se lavó, y secó a 70 °C por 24 h. Posteriormente se molió y se tamizó, seleccionando la malla 30 (4) y obteniendo la cantidad necesaria para los ensayos. La determinación de celulosa (5) se hizo por el siguiente procedimiento: A 1 g de muestra seca se le añadieron 15 mL de ácido acético al 80%(ac.) y 1.5 mL de ácido nítrico concentrado y se llevó a reflujo por 20 min. La muestra se filtró y lavó con agua caliente, se secó a 70 °C por 24 h y se pesó; posteriormente se incineró en una mufla a 540 °C por 4 h y se colocó en un desecador para enfriarse y se pesó (repitiendo hasta peso constante). La determinación de lignina (5) se hizo por el siguiente procedimiento: A 1 g de muestra seca se le añadieron 70 mL de ácido sulfúrico al 1.25% (ac.) y se llevó a reflujo, por 120 min; se filtró y lavó. A este material se le añadieron 30 mL de ácido sulfúrico al 72% (ac.) y se dejó por 4 h con agitación constante. La muestra se filtró, lavó, secó a 70 °C por 24 h y se pesó; posteriormente se incineró a 540 °C por 4 h y se colocó en un desecador para enfriarse y se pesó (repitiendo hasta peso constante).

Pretratamiento mediante proceso organosolv con catalizador ácido inorgánico

A 1 g de bagazo de caña se le añadió 100 mL de la solución H₂O/EtOH (25/75, 50/50 y 75/25) mas 1.25% (en base a la fibra seca) de ácido sulfúrico, calentando hasta una temperatura definida (50, 70 °C y Teb), en reflujo durante un tiempo establecido (1, 1.5 y 2 h). La mezcla se lavó, filtró y secó a 70 °C por 24 h. Para cada condición se determinó el contenido de celulosa y lignina residual. Se estableció un diseño factorial 33, con tres repeticiones. Los datos se procesaron y analizaron en Statgraphics Centurion XVII.I.

Pretratamiento mediante proceso organosolv con catalizador ácido orgánico

Se pesó bagazo de caña y se añadieron 100 mL de la solución H₂O/EtOH mas el ácido orgánico a evaluar (cítrico, fórmico y acético; al 5, 10 y 15 %) y se colocó a temperatura de ebullición (Teb ≈ 82°C), a reflujo durante 60 min. La mezcla se lavó, filtró y secó a 70 °C por 24 h. Se determinó el contenido de celulosa y lignina residual.

Resultados y discusión

Determinación de celulosa y lignina en bagazo de caña

En la Tabla 1 se observó que, tanto para el porcentaje de lignina como para el de celulosa, los valores se encuentran cercanos a los teóricos reportados para el bagazo de caña de azúcar (4).

Tabla 1.
Porcentaje de celulosa y lignina en bagazo de caña natural

Exp	Lignina, (%)	Celulosa, (%)
1	23.2578	51.0511
2	23.3389	51.0289
3	23.2331	51.1001
% Prom	23.2767	51.0600
δ	0.0553	0.0364



Pretratamiento por método organosolv con catalizador ácido inorgánico

Para cada una de las muestras pretratadas, a diferentes condiciones de reacción, se determinó el porcentaje residual de lignina, tal y como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2.

Porcentaje residual de lignina en muestras de bagazo de caña pretratado por organosolv (cat. ácido inorgánico)

EtOH/H ₂ O	T, °C	Tiempo, h		
		1	1.5	2
25/75	50	19.00	17.82	23.02
	70	18.70	23.06	22.88
	<i>Eb (85)</i>	18.95	19.52	16.74
50/50	50	18.50	16.88	23.23
	70	22.36	17.73	19.46
	<i>Eb (82)</i>	17.37	15.49	23.26
75/25	50	22.66	19.31	21.92
	70	23.16	18.55	22.61
	<i>Eb (80)</i>	18.40	18.57	23.41

Se observó que el pretratamiento afectó significativamente el contenido porcentual de lignina residual con una reducción máxima del 33.45 %, con lo que se determinó que las mejores condiciones de reacción para este proceso fueron: Relación de EtOH/H₂O: 50/50; temperatura: ebullición de la mezcla (82 °C) y Tiempo: 1.5 h. Esto fue sin afectar, aparentemente, de manera significativa el porcentaje de celulosa residual (máxima reducción fue de 4.9703%). El pretratamiento, usando ácido sulfúrico como catalizador, es efectivo. Lo cual es atribuido a la degradación de hemicelulosa y eliminación de lignina a altas temperaturas. Por lo tanto el proceso organosolv elimina grandes cantidades de lignina (6).

Evaluación del pretratamiento organosolv con catalizador ácido inorgánico

Las Figura 1 muestra la influencia de las variables de reacción (relación de la solución acuosa de etanol, temperatura y tiempo) sobre la variable de respuesta que es el porcentaje de lignina.

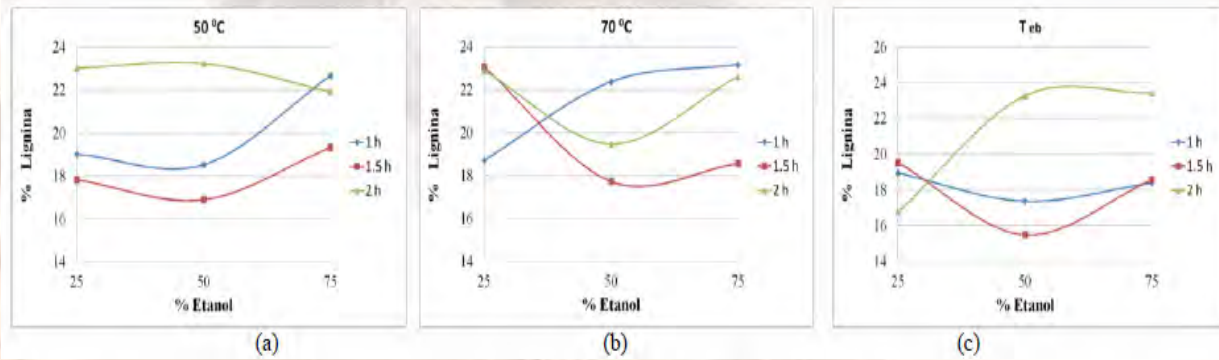


Figura 1. Influencia de la relación EtOH/H₂O sobre el porcentaje de lignina residual a temperatura constante: (a) 50°C, (b) 70 °C y (c) Teb.

Se observa que al aumentar la relación de solución con una temperatura constante, la reducción de lignina es menor. Para este caso las mejores condiciones de reacción en cuanto a concentración se dieron en una relación 50/50 y en base al tiempo de reacción se observó que el de 1.5 h presentó una mayor reducción de lignina. Al aumentar el tiempo de reacción con una temperatura constante para cada una de las relaciones de EtOH, la reducción de lignina es menor en un rango de temperatura de 50 a 70 °C, mientras que para una temperatura de ebullición de la mezcla resultante, la reducción de lignina es mayor y significativa. Para este caso las mejores condiciones de reacción en cuanto a concentración se dieron en una relación 50/50 y en base al tiempo de reacción se observó que el de 1.5 h presentó una mayor reducción de lignina.

Análisis de datos

Los resultados del análisis de datos permitieron estudiar la posible interacción entre los factores y sus respectivos niveles. La ecuación del modelo propuesto para este estudio de pretratamiento organosolv se muestra en la Ecuación 1, donde Z es el porcentaje de lignina residual, Y es el porcentaje de EtOH en la mezcla y X es el tiempo, a una temperatura constante (Tcte).

$$Z = 40.2910375 - X \cdot 0.15220755 - Y \cdot 25.762464 + X^2 \cdot 0.00171641 + Y^2 \cdot 9.25135498 - 0.00028276 \cdot Tcte$$

Análisis gráfico

La comparación cuantitativa y ordenada de los factores según su contribución a un determinado efecto (% Lignina) se llevó a cabo por medio de un diagrama de Pareto (Figura 2(a)). Considerando A: %EtOH, B: Temperatura y C: Tiempo, se observó que el factor que influye mayormente en el proceso es el C, seguido de una interacción ABC, y después A, con un efecto menos significativo, pero vital.

Esto permite, si se desea ampliar o disminuir el rango de las variables, determinar cuáles son significativas para obtener un mejor rendimiento en la eliminación de lignina para el pretratamiento organosolv. El diagrama de superficie de respuesta permite modelar y analizar el proceso en el que la variable de interés (%Lignina) es influenciada por los factores. Se graficó con el fin de optimizar la variable de respuesta, al encontrar las condiciones óptimas de operación del sistema.

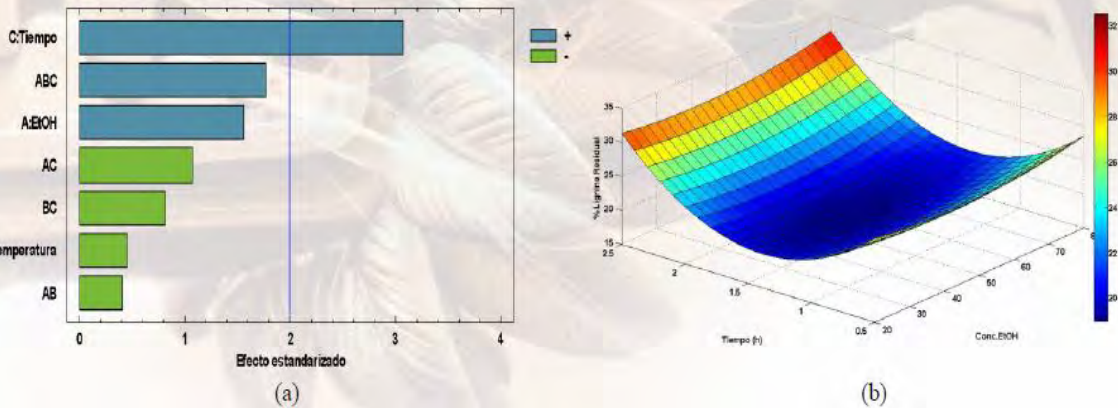


Figura 2. (a) Diagrama de Pareto estandarizado para el pretratamiento organosolv sobre el %Lignina residual y (b) Superficie de respuesta tridimensional para %Lignina (a) en función de %EtOH y tiempo evaluados, a temperatura constante (70 °C) .

Se observa que para las condiciones de reacción establecidas para mejores rendimientos de reducción de lignina en bagazo de caña pretratado a temperatura constante, la optimización del proceso se encuentra niveles medios de %EtOH (40 – 60 %) y tiempo (1.5 horas), dentro del rango estudiado. De esta figura 2(b), se puede observar que la mejores condiciones para reducción de lignina a tiempo constante se encuentran en un rango de % de Etanol en solución acuosa de 40 a 60, así mismo el incremento de la temperatura tiene un efecto significativo sobre esta condición.

Pretratamiento por método organosolv con catalizador ácido orgánico

La Tabla 3 muestra la cantidad de lignina residual para cada una de las muestras pretratadas.

Tabla 3.

Porcentaje residual de lignina en muestras de bagazo de caña pretratado por el método organosolv (cat. ácido orgánico)

% Cat.	% Lignina residual			% Celulosa residual		
	Acético	Cítrico	Fórmico	Acético	Cítrico	Fórmico
5	16.5333	16.0267	15.6800	51.0711	51.0700	47.8467
10	17.0767	17.0433	16.1933	51.0672	51.3333	51.1870
15	15.6567	17.1000	15.6333	51.5667	51.1600	47.0133

tratamiento por el método organosolv usando ácido fórmico como catalizador afectó significativamente el contenido porcentual de lignina en el bagazo de caña, con un contenido residual de 15.6333 % y una reducción máxima alcanzada del 33.83 %, con lo que se determinó, hasta el momento, que el ácido fórmico favorece la degradación de lignina. Y aunque se observa que el uso de este ácido favorece una mayor disminución porcentual de celulosa, se define que no lo afecta significativamente, es decir se obtuvo una reducción máxima del 7.92%. Este resultado se puede fundamentar en que el pretratamiento, usando ácidos orgánicos como catalizadores, es efectivo.

3.3.1 Evaluación del pretratamiento organosolv con catalizador ácido orgánico

Las siguientes figuras muestran la influencia del ácido orgánico utilizado así como su porcentaje en la solución. De forma general se define que el pretratamiento no afecta significativamente el contenido de celulosa en el bagazo de caña. Aunque se observa que el uso del ácido fórmico (el de mayor reducción de lignina) favorece una mayor disminución porcentual de celulosa, se determina que no lo afecta significativamente, es decir se obtuvo una reducción máxima del 7.92%. El resto de los valores, para las demás condiciones de reacción estudiadas no fueron afectados significativamente. Este resultado se puede fundamentar en que el pretratamiento, usando ácidos orgánicos como catalizadores, es efectivo.

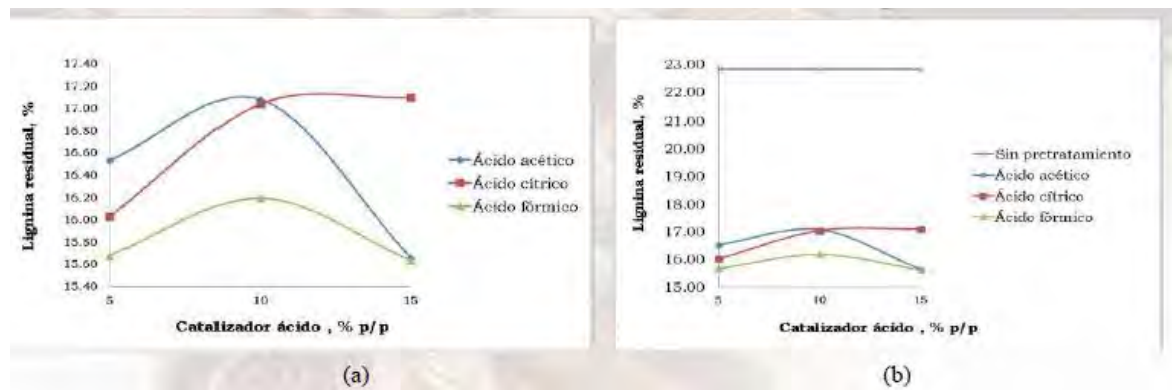


Figura 3. Influencia del porcentaje y tipo

de catalizador orgánico sobre la lignina residual en pretratamiento organosolv (a) y efecto del pretratamiento sobre la reducción en base al valor en bagazo de caña sin pretratamiento.



De forma general se define que el pretratamiento no afecta significativamente el contenido de celulosa. Aunque se observa que el uso del ácido fórmico (el de mayor reducción de lignina) favorece una mayor disminución porcentual de celulosa, se determina que no lo afecta significativamente, es decir se obtuvo una reducción máxima del 7.92%. El resto de los valores, para las demás condiciones de reacción estudiadas no fueron afectados significativamente. Este resultado se puede fundamentar en que el pretratamiento, usando ácidos orgánicos como catalizadores, es efectivo.

Conclusiones

Se demostró que el pretratamiento de bagazo de caña de azúcar por organosolv con catalizador ácido inorgánico (H_2SO_4) con soluciones acuosas de etanol es eficiente en la reducción de la cantidad de lignina. Esta cantidad se afectó significativamente, con una reducción máxima del 33.45 %, con lo que se determinó que las mejores condiciones de reacción para este pretratamiento, se encuentran a una relación de EtOH/ H_2O de 50/50, a temperatura de ebullición de la mezcla, que para este caso se registró a los 82 °C, por 1.5 h, sin afectar de manera significativa el porcentaje residual de celulosa en la muestra pretratada a estas condiciones, ya que el porcentaje fue de 48.5221%, teniendo una reducción del 4.9703% en base al valor inicial en bagazo natural (51.06%), lo cual es favorable para la posterior hidrólisis y obtención de azúcares reductores totales y su conversión a bioetanol. En cuanto al pretratamiento organosolv usando ácidos orgánicos como catalizadores se obtuvo que, en forma general, al aumentar la concentración del ácido orgánico (acético y fórmico) con una temperatura constante, la reducción de lignina es mayor en particular cuando la concentración se encuentra en 15% (p/p). También se obtuvo que el pretratamiento no afecta significativamente el contenido de celulosa en el bagazo de caña. Aunque se observó que el uso del ácido fórmico (el de mayor reducción de lignina) favorece una mayor disminución porcentual de celulosa, se determina que no lo afecta significativamente, es decir se obtuvo una reducción máxima del 7.92%. El resto de los valores, para las demás condiciones de reacción estudiadas no fueron afectados significativamente. Este resultado se puede fundamentar en que el pretratamiento, usando ácidos orgánicos como catalizadores, es efectivo.

Referencias

- (1) Pernalet Z., Piña F., Suárez M., Ferrer A. y Aiello C. Fraccionamiento del bagazo de caña de azúcar mediante tratamiento amoniacal: Efecto de la humedad del bagazo y la carga de amoníaco. *Bioagro* 20(1): 3-10, 2008.
- (2) Sun, Y., Cheng, J. (2002), Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. *Bioresource Technology*, 83: 1-11.





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

- (3) Pan, X.; Xie, D.; Gilkes, N.; Gregg, D. J.; Saddler, J. N. Strategies to enhance the enzymatic hydrolysis of pretreated softwood with high residual lignin content. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2005, 124, 1069-1080.
- (4) Ferrer, J. R.; Páez, G.; Arenas de Moreno, L.; Chandler, C.; Mármol, Z.; Sandoval, L. Cinética de la hidrólisis ácida de bagacillo de caña de azúcar. *Rev. Fac. Agron. (LUZ)*. 2002, 19, 23-33.
- (5) Abdullah N.; Ejaz N.; Abdullah M.; Alim U. N.; Firdous S. Lignocellulosic degradation in solid-state fermentation of sugar cane bagasse by *Termitomyces sp.* *Micol. Apl. Int.*, 2006, 18(002), 15-19.
- (6) Sun, Y., Cheng, J. (2002), Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. *Bioresource Technology*, 83: 1-11.



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



Formulación y estudio de mezclas cementantes adicionando polietilentereftalato reciclado para la elaboración de materiales para la industria de la construcción

Jomaelah Morales Rayo¹, Alberto Álvarez Catillo², Osvaldo de la Paz Soto Talavera¹, Ricardo Bonifacio Cervantes Quintana¹, Raúl Emilio Estudillo Herrera¹

¹ Instituto Tecnológico de Zacatepec, Departamento de Ciencias de la Tierra, Calzada Tecnológico No. 27, Col. Ampl. Plan de Ayala, Zacatepec, Morelos, México, C.P. 62780.

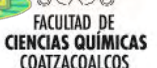
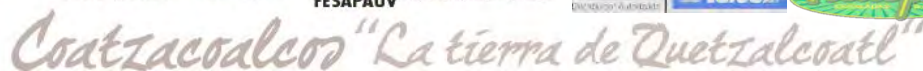
² Instituto Tecnológico de Zacatepec, División de Estudios de Posgrado e Investigación –Depto. de Ingeniería Química y Bioquímica – Depto. de Ciencias Básicas, Calzada Tecnológico No. 27, Col. Ampl. Plan de Ayala, Zacatepec, Morelos, México, C.P. 62780. jomaelahmr@gmail.com

RESUMEN

En los últimos años se ha dado un creciente interés en los materiales plásticos en la industria de la construcción, ya que los productos elaborados con estos materiales proveen una amplia gama de aplicaciones que combinan durabilidad, relación costo-beneficio, fuerza, resistencia a la corrosión, entre otras, que hacen de ellos la mejor opción para ser utilizados por los constructores. Así mismo existe una variante de estos materiales, los llamados “materiales compuestos” que es una combinación de materiales que buscan mejorar propiedades que los materiales originales no tienen. En este trabajo se desarrolló un material compuesto cementante que consiste en la inclusión de Polietilentereftalato (PET), reciclado y en forma de pellet, en una matriz de cemento. Debido a la baja compatibilidad entre el cemento y el PET se utilizó un agente acoplante físico para mejorar la interfase mortero-plástico. Se analizó la influencia que presentan las diferentes condiciones de desarrollo del material, como es, proporción del agente acoplante y porcentaje de PET reciclado en la mezcla cementante sobre en las propiedades mecánicas de compresión del nuevo material desarrollado. Las condiciones estudiadas fueron, porcentaje de agente acoplante (1.5 y 3 %) y porcentaje de PET en la mezcla cementante (15, 20, 35, 30 y 40 %). Se encontró que, para todos los casos de adición del agente acoplante, se mejora sustancialmente la resistencia a la compresión del material compuesto cementante.

Introducción

La industria de la construcción es una gran contribuyente a la degradación del medio ambiente, más que los automóviles y otras renombradas actividades contaminantes. Pero, los constructores en los últimos años han hecho grandes progresos en la reducción del impacto medioambiental del proceso de construcción. En el contexto de un creciente interés hacia el innovador reciclado de materiales y construcción sostenibles, se presta especial atención en la experimentación y el estudio de la armadura del mortero con agregados y/o fibras obtenidas a partir de plástico, vidrio, celulosa, y desechos de caucho. Varios materiales de desecho tienen propiedades beneficiosas cuando se usan para formar nuevos materiales compuestos.





El refuerzo de concreto con fibras recicladas se erige como una técnica sostenible de bajo costo mejorando la resistencia tensil, la ductilidad estructural, las propiedades de aislamiento térmico, eléctricas y la resistencia al fuego de la matriz de concreto (1). Las fibras de refuerzo pueden ser extraídas de Polietilentereftalato (PET), Polipropileno (PP), Polietileno (PE), nylon y productos de poliéster reciclado, desechos de vidrio, caucho y celulosa. Esta expansión se debe a la gran cantidad de aplicaciones que estos bondadosos materiales tienen en la actualidad, debido a la versatilidad de los plásticos, combinada con su durabilidad, fuerza, relación de costo-eficacia, bajo mantenimiento y resistencia a la corrosión, hace que ellos sean una eficiente elección entre otros recursos. Actualmente, los plásticos cubren un amplio mercado en el sector de la edificación y la construcción es el segundo usuario más grande después de los envases o packaging. Los arquitectos e ingenieros civiles están recurriendo cada vez más a los plásticos para brindar soluciones innovadoras que abarcan (a) las modernas unidades de servicio integrado, (b) los sistemas de aislamiento, (c) las construcciones a gran escala, y (d) el amueblamiento de interiores. El Polietilentereftalato es un poliéster termoplástico ampliamente utilizado en aplicaciones tan diversas como fibras textiles, películas y moldeado de productos. Entre todos los plásticos, el PET ha recibido especial atención en términos de reciclado post-consumo, debido a la relativa gran disponibilidad de botellas de PET en sistemas especiales de colección (2).

2. Experimental

2.1 Elaboración de bloques de mortero hidráulico convencional (testigo)

Se fabricaron especímenes cúbicos (50x50x50 mm) de mortero hidráulico convencional (probetas), con agregados bajo los estándares de la norma NMX-C-061-ONNCCE-2010 (Industria de la construcción – Cemento – Determinación de la resistencia a la compresión de cementantes hidráulicos) (3). Se utilizó cemento Portland tipo 30R común en la región y agua potable. Los especímenes fueron colocados en el tanque de curado y conservados en forma estándar hasta el momento de su ensaye (el procedimiento de colado y curado también fue de acuerdo a la norma NMX-C-061-ONNCCE-2010). Al cumplir la edad de prueba (3, 7 y 28 días, con sus respectivas tolerancias), los cubos se retiraron del tanque y se probaron de inmediato.

2.2 Modificación superficial de las partículas de Polietilentereftalato (PET)

La modificación superficial del PET se hizo con una solución polimérica para mejorar su compatibilidad con el cemento. Se realizó impregnando las partículas de PET con una solución de poliacrilatos, a diferentes concentraciones durante 10 minutos. Se varió el porcentaje en volumen en la solución de poliacrilatos (1.5 y 3 %) así como el porcentaje de PET en la mezcla cementante (15, 20, 25, 30 y 40 %). Una vez transcurrido el tiempo de impregnación, el PET fue escurrido y colocado en una charola para ser secado.

2.3 Elaboración de bloques de mortero hidráulico modificado con PET

El procedimiento de elaboración de mortero modificados con PET fue el mismo que para los bloques testigo con la excepción de que se le adiciona PET modificado con agente acoplante a la mezcla.





Para el mezclado de los elementos, primero se homogenizaron manualmente los agregados y el PET (4). Posteriormente se agregó el cemento y el agua total (agua de reacción + agua de absorción de los agregados). Se mezclaron manualmente los componentes. Las dimensiones de estos bloques fueron igual a los anteriores, con tres réplicas.

2.4 Caracterización del mortero hidráulico endurecido (convencional y modificado)

2.4.1 Resistencia mecánica a la compresión

La resistencia a compresión del mortero endurecido se obtiene conforme a los resultados del ensayo de probetas (50x50x50 mm) de 3, 7 y 28 días de edad, conservadas en laboratorio según condiciones normalizadas en NMX-C-061-ONNCCE-2010. Se registró la carga máxima indicada en la máquina y se calculó la resistencia a la compresión, en kgf/cm².

2.4.2 Obtención de datos de peso para determinación de propiedades físicas

En los ensayos que se describen a continuación se manejan conceptos que se refieren a Peso inicial, Peso seco o desecado (Pd), Peso saturado o embebido (Ps), Peso sumergido (Pss), volumen aparente, densidad aparente, coeficiente de absorción y porosidad abierta. Para obtener estas propiedades del mortero endurecido, tanto para los testigos como para el modificado del PET, se obtuvieron los primeros datos de peso.

2.4.3 Volumen aparente

Se define como la suma del volumen de la parte sólida más el volumen total de poros. D es la densidad del líquido empleado (en este caso fue agua).

$$V_{ap} = \frac{P_s - P_{ss}}{D} \quad (1)$$

2.4.4 Densidad aparente y peso específico

La densidad aparente es el cociente entre el peso desecado (Pd) y el volumen aparente del material (Vap). La densidad está definida por:

$$D_{ap} = \frac{P_d}{V_{ap}} \quad (2)$$

El peso específico (Pe) se define por:

$$P_e = \frac{P_d * g}{V_{ap}} \quad (3)$$



2.4.5 Coeficiente de absorción

Coeficiente de absorción en porcentaje [. La absorción normal está definida como la relación que hay entre el peso de líquido que es capaz de absorber el material respecto del peso desecado del material.

$$\text{Coef abs (\%)} = \frac{P_s - P_d}{P_d} \times 100 \quad (4)$$

2.4.6 Apariencia y análisis óptico

La apariencia del mortero después de fraguado juega un importante papel en construcciones a la vista. Se debe observar la apariencia en el caso, sobre todo, de morteros de revestimiento, donde se deberá apreciar la textura, coloración, etc. Las probetas de mortero endurecido fueron observadas a nivel macro y microscópico, este último utilizando un microscopio digital a 52x y 200x.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización del mortero hidráulico endurecido

3.1.1 Resistencia mecánica a la compresión de mortero hidráulico convencional (testigo)

Se obtuvo que la resistencia a la compresión aumenta conforme se incrementa la edad de prueba de los materiales. La resistencia a la compresión promedio de los testigos fue de 162.66 kg/cm², a los 28 días de prueba. Éste valor sirvió de punto de referencia para evaluar el efecto del adición de PET y agente acoplante a la mezcla cementante sobre la resistencia a compresión de los cubos modificados.

3.1.2 Mortero hidráulico modificado con PET

La Figura 1 muestra los bloques obtenidos de mortero modificado con PET, los cuáles, fueron ensayados a compresión para determinar su resistencia individual y obtener el comportamiento estructural en su posible uso en la industria de la construcción.

La Tabla 1 presenta los resultados experimentales de la resistencia a la compresión para cada uno de las probetas experimentales asociadas a las combinaciones de contenido porcentual de PET. Para estos resultados se puede observar que para una mezcla de mortero con 20 % de PET impregnado con agente acoplante al 1.5 % (v/v) alcanzó una resistencia de 192 kg/cm².





Tabla 1. Resistencia mecánica a la compresión promedio de mortero hidráulico modificado con % de Agente Acoplante en solución acuosa.

% PET	Dias	% de Agente Acoplante en solución acuosa	
		1.5	3
15	3	125.33	142.67
	7	132.00	144.00
	28	154.67	174.67
20	3	101.33	101.33
	7	146.67	141.33
	28	192.00	170.67
25	3	76.00	76
	7	92.00	114.67
	28	97.33	128
30	3	80.00	80.00
	7	113.33	101.33
	28	117.33	120
40	3	80.00	64.00
	7	88.00	86.67
	28	101.33	92

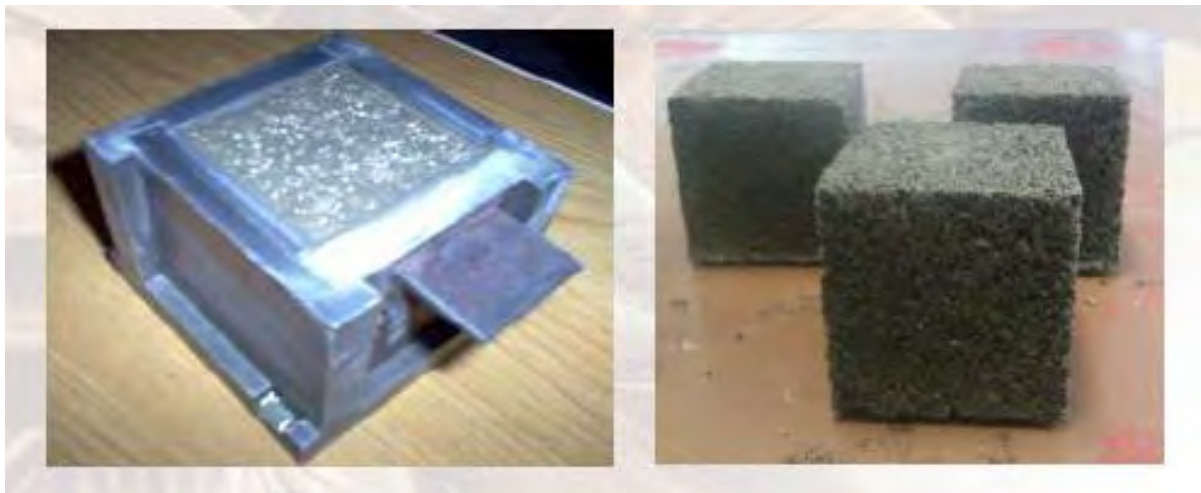


Figura 1. Elaboración de bloques de mortero hidráulico modificado con PET impregnado de agente acoplante



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS COATZACOALCOS



3.2 Volumen aparente

En la tabla 2 se muestran los valores de volumen aparente calculado. Se observa que el volumen del mortero hidráulico endurecido modificado con PET es mayor al mortero hidráulico convencional, esto se debe al volumen particular del PET, lo cual beneficia en el aspecto de reducción de costos en el uso de agregados pétreos sustituidos por plástico reciclado.

3.3 Densidad aparente y peso específico

La densidad y peso específico del mortero depende fundamentalmente de la que tengan sus componentes. También es determinante la granulometría y volumen que éstos ocupen en su dosificación. Se observó que tanto la densidad y el peso específico del mortero endurecido modificado con PET son menores que los del mortero endurecido convencional (Tabla 3). Al ser menos denso, el mortero modificado con PET tiene menos peso, lo cual es favorable para ser usado como firmes y revestimiento en una estructura. Esto es una ventaja durante el proceso constructivo ya que a menor peso se tendrá una mayor facilidad para el manejo de este mortero modificado con PET y será más eficiente su aplicación.

Tabla 2. Volumen aparente de mortero hidráulico endurecido Tabla 3. Densidad aparente y peso específico del mortero hidráulico endurecido

	Testigo	PET	
P_s	0.2791	0.2340	kg
P_{ss}	0.1586	0.1106	kg
D	1000	1000	kg/m ³
V_{ap}	0.000121	0.000123	m ³

	Testigo	PET	
P_d	0.2543	0.2117	kg
V_{ap}	0.000121	0.000123	m ³
g	9.8066	9.8066	m/s ²
D_{ap}	2109.0047	1715.2778	kg/m ³
P_e	20682.16588	16821.04306	N/m ³

3.4 Coeficiente de absorción

La absorción depende de la estructura capilar del material, por tanto, cuanto más compacto sea un mortero, menor será la red capilar y, en consecuencia, menor absorción presentará. La incorporación de aditivos también contribuye notablemente a disminuir la absorción capilar en los morteros que los incorporan.

Tabla 4. Coeficiente de absorción

	Testigo	PET	
P_s	0.2791	0.2340	kg
P_d	0.25428571	0.21171429	kg
Coe. Abs.	9.7752809	10.5263158	%

La Tabla 4 muestra el coeficiente de absorción para las probetas de mortero hidráulico endurecido. El coeficiente de absorción para el mortero endurecido modificado fue mayor que para el convencional. Este resultado se debe principalmente a la modificación agregando particular de PET amorfo más grandes que los agregados pétreos, lo que genera huecos o poros más grandes dentro en el producto final.



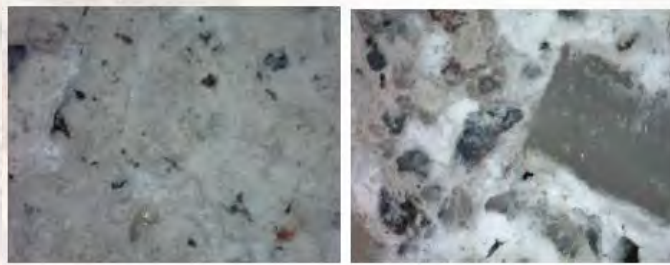


3.5 Apariencia y análisis óptico

En general, la apariencia del mortero endurecido modificado con PET se presenta uniforme, con pequeñas protuberancias formadas por las partículas de PET, sin que presentara desmoronamiento significativo. En el análisis óptico se observó que el agente acoplante utilizado para impregnar el PET, realmente permanece adherido, lo que garantiza el mantenimiento de la compatibilidad entre el cemento y el plástico reciclado.



Figura 2. Apariencia del mortero hidráulico endurecido modificado con PET



(a) (b)
Figura 3. Microscopía digital a 52x de mortero hidráulico endurecido (a) testigo y (b) modificado con PET.

4. Conclusiones

El material desarrollado es una buena opción para futuras aplicaciones en la industria de la construcción ya que por las propiedades del PET en pellet nos brindan ligereza ya que los actuales materiales no tienen y puede ser manipulado de forma sencilla, aunado al punto de que se obtuvo un mortero modificado (con 20% PET y 1.5% v/v de agente acoplante en solución acuosa) con mejores propiedades mecánicas que el material cementante original (sin PET y sin agente acoplante). Para todos los casos de adición del agente acoplante mejora la resistencia a la compresión del material compuesto cementante. Estas son unas de las propiedades que hacen del mortero hidráulico modificado con PET en Pellet y un aditivo sea una opción para tomarse en cuenta en la industria de la construcción. Se mejoró la interface del PET-material cementante mediante la adición del Agente Acoplante (solución de poliacrilatos), tal como se evidencia por los resultados de las propiedades mecánicas. Se optimizó la dosificación de los nuevos materiales cementantes desarrollados en el presente trabajo, encontrándose que la concentración óptima del PET en pellet es de 20% en volumen aparente, con adición de agente acoplante de 1.5%. Hay que tomar en cuenta que para que un polímero se convierta en residuos o se degrade naturalmente, debe de pasar décadas, por lo que el reciclamiento del PET en pellet y su utilización en la industria de la construcción aporta un excelente beneficio en la sociedad y en el medio ambiente. En general, respecto a las propiedades físicas del mortero hidráulico modificado con PET, se obtuvo que en algunos aspectos éstos son mejores comparados con el mortero convencional, lo que le hace propicio para ser usado como material de construcción principalmente como firme y revestimientos mas permeables.



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Referencias

- (1) Scanlon, J. M., "Factors influencing concrete workability", Significance of Tests and Properties of Concrete and Concrete-Making Materials, STP 169C, American Society for Testing and Materials (1994), 124 -127.
- (2) Siddique R., Khatib J. and Kaur I., Use of recycled plastic in concrete: A review. Waste Manage. 28 (2008) 1835–1842
- (3) NMX-C-061-ONNCCE-2010. Industria de la construcción – Cemento – Determinación de la resistencia a la compresión de cementantes hidráulicos.
- (4) NMX-C-085-ONNCCE Industria de la construcción-Cementos hidráulicos-Método estándar para el mezclado de pastas y morteros de cementantes hidráulicos.



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



Adsorción de plomo a partir de compuestos espumados recubiertos con quitosana a base de polietileno de alta densidad reciclado y fibra de agave

Arlette A. Luis Torres¹, Alejandra Domínguez Olán¹, Milton O. Vázquez Lepe^{2*}, Jorge R. Robledo Ortiz³, Rosa M. Jiménez Amezcua¹, Rubén González Núñez¹, *milton.vazquez@cucei.udg.mx

¹Departamento de Ingeniería Química, ²Departamento de Ingeniería de Proyectos, ³Departamento de Madera, Celulosa y Papel; Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, 44430 Jalisco, México.

RESUMEN

La retención de contaminantes contenidos en aguas y suelos es un tema de suma importancia. El uso de tecnologías convencionales en remoción de metales, como el intercambio iónico, precipitación química, osmosis inversa y recubrimiento por evaporación resulta ineficiente y de alto costo [1,2]. Por lo que es necesaria la aplicación de métodos y principios de ingeniería para resolver estos problemas, promoviendo el uso de materiales reciclados como una prioridad con la finalidad de disminuir las fuentes de contaminación. En este trabajo, se elaboraron compuestos preparados de polietileno reciclado y fibra de agave como soporte para la quitosana, ésta última capaz de adsorber iones o compuestos metálicos [3]. Se realizaron pruebas de adsorción por lotes con soluciones de plomo a 25°C y se identificó la capacidad de adsorción de los compuestos por Adsorción Atómica (AA). Los resultados demuestran que para soluciones iónicas de plomo, los compuestos presentan su máxima retención a las 48 horas de exposición.

Introducción

Un compuesto es un material multifásico que resulta de combinar materiales que conservan sus propiedades pero cambiando su composición o forma, se mantienen enlazados obteniendo características específicas en su aplicación [4]. Los desperdicios agrícolas o desechos industriales podrían utilizarse como adsorbentes con un mínimo de procesamiento. De esta manera se puede ir aumentando cada día el uso de fibras naturales y, además utilizar otros materiales dentro del compuesto. La azodicarbonamida (ACA) es utilizada extensamente debido a su alto rendimiento [5] como agente espumante durante el procesamiento que, permite obtener un material poroso con mayor área específica, lo que facilita más contacto y eficiencia durante el proceso de adsorción.





La contaminación del agua es un tema de preocupación, sobre todo por la descarga presuntamente con metales pesados provenientes de corrientes residuales de industrias como cromadoras, tenerías, metalurgia, minería, fabricación de pinturas, de baterías y fabricación de dispositivos electrónicos, los cuales contienen cantidades significativas de plomo, cromo y otros metales [6,7]. Siendo el plomo un metal de carácter cancerígeno y extremadamente tóxico en su ingesta, establecido en la Agencia de Protección Ambiental (EPA), representa un riesgo a la salud.

La quitosana siendo un biopolímero, es uno de los polisacáridos más abundantes en la naturaleza y debido a sus propiedades quelantes es un excelente absorbente de iones metálicos [8]. En Jalisco, la industria tequilera genera el 40% del peso total de la producción de tequila de bagazo residual [9], después de la extracción de los jugos de la planta, las cuales se utilizan principalmente como relleno en la industria de los muebles y como material combustible para calderas. La finalidad del presente trabajo de, es elaborar compuestos espumados preparados de polietileno reciclado y fibra de agave como soporte para la quitosana, ésta última capaz de adsorber iones y/o compuestos metálicos, generando una novedosa aplicación para este tipo de materiales y ayudando a disminuir la contaminación que se genera a través de su disposición final.

Experimentación

El polietileno de alta densidad reciclado (PEAD) proviene de envases de desecho, molido hasta obtener hojuelas de tamaño uniforme, es lavado y centrifugado hasta secarse. La fibra de agave tiene tratamiento físico-mecánico de lavado, una vez seca, se muele y tamiza. Para espumar el compuesto, se adiciona ACA (Sigma-Aldrich, Inc.). La quitosana es de alta densidad (América Alimentos) y las soluciones de plomo se preparan a partir de sal de nitrato de plomo [$Pb(NO_3)_2$, de Golden Bell].

La fibra de agave (Tyler, malla 40) se mezcla junto con el PEAD reciclado y el ACA para elaborar el compuesto espumado; en el extrusor de monohusillo Haake modelo Rheomex 254, con perfil de temperatura de 170, 180, 200 y 190 °C para las zonas de calentamiento. Del husillo se obtienen hilos o tiras los cuales son cortados para obtener material granulado o pellets.

Los gránulos son tratados químicamente con soluciones de NaOH y CH_3COOH , y el biopolímero es disuelto en ácido acético al 3% vol. previo a incorporar en forma de película sobre el compuesto. La solución madre es de 104.8 ppm de iones de Pb (II), con pH de 1.22. Se coloca 1 g del compuesto con 10 ml de solución metálica en viales, se agitan a 150 rpm a 25°C por periodos de tiempo, para obtener la retención en función del tiempo hasta que el adsorbente esté saturado. Con AA se determina la cantidad de plomo adsorbido para calcular la máxima retención por cantidad del adsorbente.





Discusión de Resultados

Factores como la presencia de etiquetas en las botellas recicladas, la humedad en el ambiente, y la incorporación del agente espumante afectan la densidad del compuesto. En las Figuras 1 y 2 se puede observar que el cambio en la densidad sólo se ve reflejada en el valor más alto, mientras que con la incorporación del ACA al compuesto si es notorio el cambio entre la utilización de fibra seca y húmeda. Las menores densidades se obtienen en los compuestos espumados y con fibra seca, debido al aire que se queda contenido en la estructura del compuesto. A partir de estos resultados se definió el compuesto formado por 20% fibra seca y 3% (en wt. respecto al PEAD) de ACA para las pruebas de adsorción.

Morfología del compuesto

Se obtuvieron imágenes con un microscopio digital Olympus MIC-D. En la Figura 3 se observa la estructura del compuesto espumado por la adición del agente espumante (ACA). La presencia de poros superficiales y la fibra expuesta en el compuesto favorece la incorporación de quitosana en forma de película sobre éste como se puede observar en la Figura 4.

Adsorción de Plomo

En la Figura 5 se presentan la retención del plomo en los compuestos. Obtenidos como: % Retención= ((Conc. inicial-Conc. final)/Conc. inicial)*100. Como se puede observar existe una mayor retención en los compuestos recubiertos de quitosana y conforme el tiempo avanza la diferencia se hace mayor, obteniendo un porcentaje máximo de retención del 47.53% de plomo a las 48 horas.



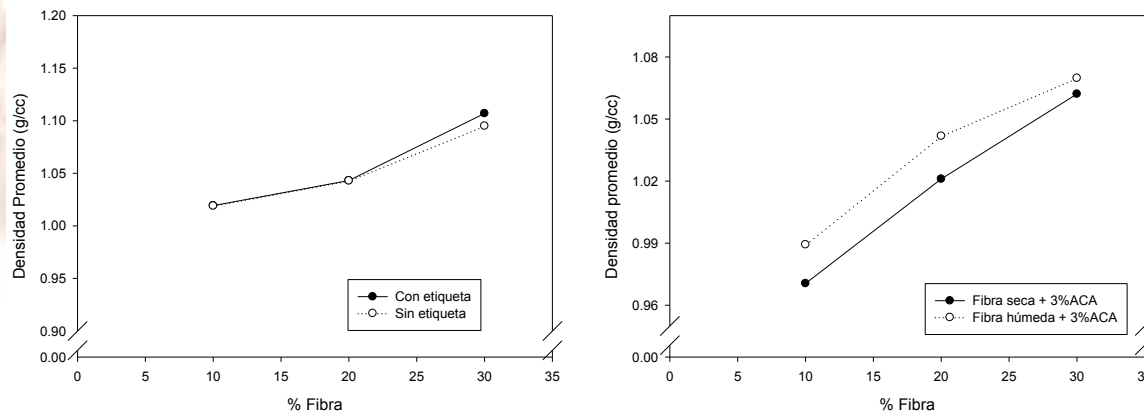


Figura 1. Densidad del PEAD con y sin etiqueta en el envase reciclado.

Figura 2. Densidad del compuesto sin etiqueta adicionando ACA y fibra seca o húmeda.

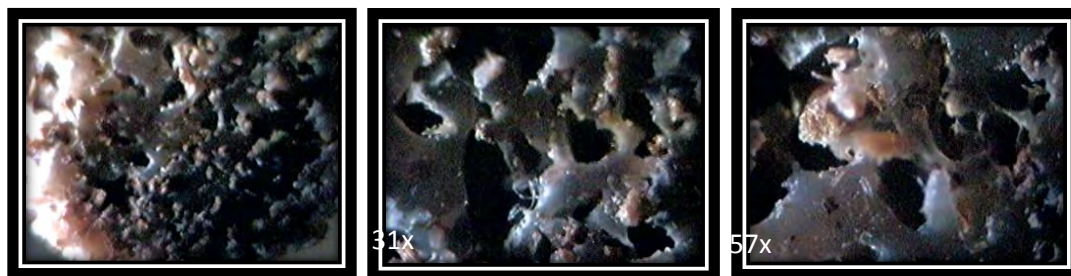


Figura 3. Compuesto espumado antes de incorporar quitosana.

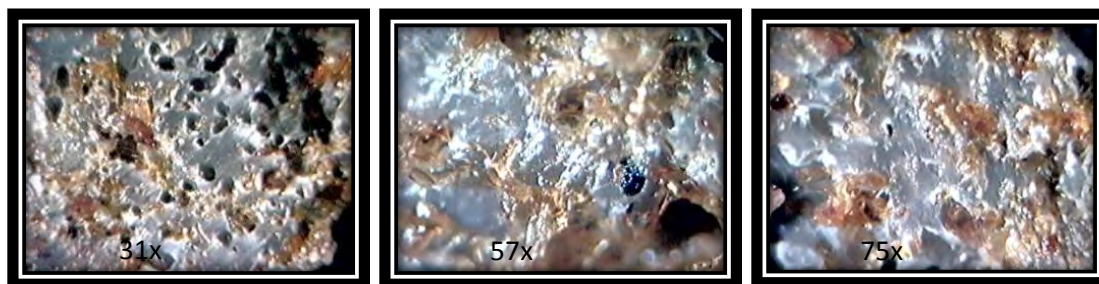


Figura 4. Compuesto espumado con quitosana sobre la superficie.

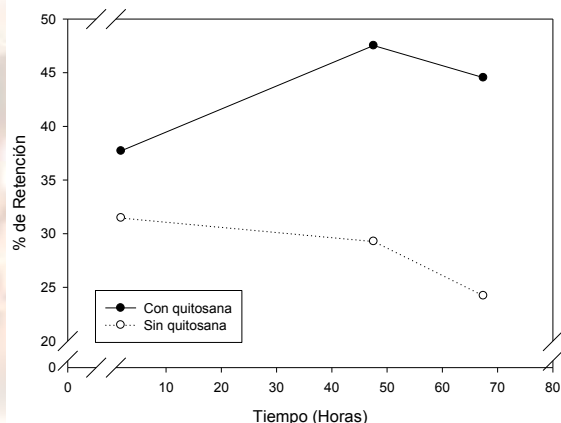


Figura 5. Eficiencia en la retención de plomo.

Conclusiones

Los resultados muestran que los mejores compuestos para la adsorción fueron aquellos con un porcentaje de fibra seca para su extrusión y con la adición del agente espumante que propicia la formación de muchos huecos o poros en el material para incrementar la impregnación de quitosana. Las soluciones de plomo interactúan con el compuesto elaborado, la quelación se atribuye principalmente a través de los grupos amino e hidroxilo de la quitosana y de la celulosa de fibra de agave, obteniendo retenciones mayores al 40% a tiempos prolongados. De esta manera, se propone una solución ambiental a los efluentes contaminados provenientes de varias industrias, y se reutilizan los desechos plásticos y de gabazo del tequila. Se continúa el estudio para conocer las interacciones químicas que se forman.

Agradecimientos

Se agradece al CONACYT por su apoyo económico proporcionado a través de los proyectos: CB 2012-01-181551, Materiales compuestos fibra natural-polímero de desecho como soporte de biopelículas y quitosana para la eliminación de metales pesados y compuestos orgánicos; y del proyecto de Retención 2012, 191900: Preparación y caracterización de materiales compuestos a base de fibras naturales aplicados a remover metales pesados.

Referencias

- [1] Bouza, R.; Marco, C.; Martín, Z.; Gómez, M. A.; Ellis, G.; Barral, L.; J. Appl. Polym. Sci., 102, 2006.
- [2] Patterson, J. W.; Minear, R. A. In Heavy Metals in the Aquatic Environmental; Krenkel, P. A., Ed.; Pergamon: Oxford, 1975.





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

- [3] A. T. Paulino, L. B. Santos, J. Nozaki, *React. Funct. Polym.*, 69, 2008.
- [4] Stuart M. Lee (Ed.), *International Encyclopedia of Composites*, VCH Publ., New York, 1990.
- [5] Influencia de la presión de retención y temperatura del molde en la morfología y las propiedades mecánicas de espumas estructurales de PEAD vía inyección. Tesis de Maestría, Diego Bernardo Estrada Núñez. Universidad de Guadalajara, 2010.
- [6] Sag, Y., Aktay, Y. Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus*. *J. Biochem. Eng.*, 12(2), 2002.
- [7] Pérez, F.A., Gómez, C., Dávila, H; González, N. R., Vázquez, L. M.; Herrera, G. A., Chitosan supported onto agave fiber- postconsumer HDPE composites for Cr(VI) adsorption; *I&EC*, 9, 2012.
- [8] J. Y. Yun, H. L. Choi, T. I. Son, Y. M. Kim, W. J. Kim, D. K. Moon, *J. Ind. Eng. Chem.*, 11, 2005.
- [9] González, G. Yolanda; González, R.O.; Nungaray, A.j.; *Revista e-Gnosis*, Ed. Universidad de Guadalajara, 3(14), 2005.



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"





Efecto de las condiciones de procesamiento sobre las propiedades reológicas en fundido de materiales compuestos reforzados con nanoarcilla

Genaro Antonio Soberanis Monforte¹, Roberto Benavides Cantu², Jesús Gilberto Rodríguez Velazquez², Juan Francisco Zendejo Rodríguez², Pedro Iván González Chi^{1*}

¹ Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. C 130 No. 43, Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200, Mérida, Yucatán, México.

² Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No. 140, C.P. 25250, Saltillo, Coahuila, México.

RESUMEN

Los efectos causados por las condiciones de procesamiento en los materiales compuestos de matriz polimérica reforzada con arcilla de paligorskita pueden ser evaluadas utilizando pruebas reológicas en fundido, ya que el comportamiento viscoelástico de materiales compuestos polímero-nanoarcilla es sensible a las estructuras a nanoescala y mesoescala.

La arcilla paligorskita usada en el presente trabajo fue extraída de la región sureste del estado de Yucatán y sometida a un proceso de purificación y silanización. Tres tipos de arcilla (sin purificar, purificada y purificada-silanizada) fueron incorporados a una matriz de polipropileno/polipropileno maleado mediante mezclado en fundido por extrusión modular de doble husillo con diferentes esfuerzos de corte.

Por medio de barridos de frecuencia se evaluó la interacción entre la matriz y su nanoreforzo. Las gráficas módulo de almacenamiento (G'), y viscosidad compleja (η^*) Vs Frecuencia angular (ω_x) mostraron un cambio considerable en las propiedades reológicas de los materiales compuestos polipropileno/paligorskita, cuando las condiciones de procesamiento fueron cambiadas.

Finalmente, los resultados reológicos obtenidos de las formulaciones extrudidas bajo diferentes condiciones mostraron una dependencia con respecto a la velocidad de extrusión, así como también a los esfuerzos de corte usados durante el procesamiento.

Introducción

La paligorskita es una arcilla que junto con la sepiolita pertenecen al grupo de silicatos fibrosos. La fórmula teórica de esta arcilla es: $[Si_8Mg_5O_{20}(OH)_2](H_2O)_4 \cdot 4H_2O$. Como se observa, hay tres tipos diferentes de moléculas de agua en esta fórmula: agua adsorbida, el agua unida a los cationes octaédricos y la unida a los grupos hidroxilo^[1].

Debido a sus propiedades reológicas y de adsorción, la paligorskita es ampliamente usada en diferentes áreas industriales. Entre las más destacadas están: adsorbente de residuos de animales, portador de plaguicidas, agente decolorante, para el refinado de aceite y como catalizador o soporte de catalizador^[2,3].





Uno de los verdaderos retos que presentan los NCPA es la distribución del nanorefuerzo en la matriz, ya que dependiendo de la naturaleza química de los constituyentes y de las fuertes interacciones entre las partículas del nanorefuerzo, se pueden obtener estructuras aglomeradas, intercaladas o exfoliadas^[4]; los problemas de dispersión han limitado las aplicaciones de los NCPA. Por otra parte, la dispersión en fundido es reconocida como una técnica prometedora para la fabricación de NCPA's, debido a su facilidad de operación, bajo costo y bajo impacto negativo al medio ambiente, ya que se basa en un proceso convencional de mezcla de polímeros por extrusión de doble usillo.

En fundido, el tamaño, la forma, la estructura y las características superficiales de la fase dispersa afectan las propiedades reológicas, muchas veces de forma negativa, sin embargo, a nivel nano, la interacción entre el refuerzo y su matriz tiene lugar a nivel molecular, afectando directamente el movimiento y flujo molecular, es por ello que el grado de dispersión la interacción interfacial entre una nanoarcilla y una matriz termoplástica afectan las propiedades reológicas de un nanomaterial compuesto. Además, el conocimiento del comportamiento reológico del nanomaterial compuesto facilita la optimización del procesamiento del material.

Un número considerable de trabajos han sido realizados en el estudio de las propiedades mecánicas, reológicas y térmicas de los NCPA, sin embargo son pocos los trabajos enfocados al estudio del efecto morfológico en las propiedades reológicas de los NCPA^[5]: entre los cuales se pueden mencionar los realizados por Hoffmann *et al*^[6], y Lim and Park^[7] que usaron técnicas reológicas, con las cuales determinaron que las propiedades viscoelásticas lineales en nanomateriales compuestos son altamente afectadas por el estado final de la dispersión de la arcilla en la matriz polimérica, en particular, en nanomateriales compuestos donde las cadenas del polímero y la superficie de la arcilla estaban ancladas químicamente^[8,9].

2 Experimental

2.1 Materiales y métodos. La arcilla utilizada como refuerzo de los NCPA fue Paligorskita extraída de una cantera ubicada en Ticul, Yucatán, México. Como matriz se usó polipropileno (PP) Valtec de la empresa Indelpro. Y como compatibilizante se usó polipropileno maleado (PPma) Eastman G-3015. Se usó arcilla Paligorskita virgen, purificada y otra que fue purificada y silanizada. La purificación de la arcilla consta de tres tratamientos: 1) se usó agua destilada para lavar y dispersar la arcilla de tal manera que se pudiera filtrar la solución empleando malla No.12 (0.066") para eliminar los residuos pétreos y materiales orgánicos retenidos. 2) peróxido de hidrógeno para eliminar la materia orgánica contenida y ácido acético glacial para elevar el pH de la solución. 3) una solución de acetato de sodio 1M ajustada a pH 5, para promover un intercambio iónico, de tal manera que sean eliminados los carbonatos del calcio y añadidas moléculas de sodio^[10]. La silanización de la arcilla se llevó a cabo añadiendo a la arcilla purificada mediante un proceso de goteo 3-aminopropiltrimetoxisilano.





2.2 Extrusión y moldeo de los NCPA. Los nanomateriales compuestos fueron preparados de la siguiente manera: primero se realizó una mezcla de mezcla del PP con altos contenidos de arcilla (*master batch*) en un extrusor marca Brabender, modelo CTSE-V/MARK-II de doble-husillo con tres zonas de calentamiento, una relación L/D de 13:1 y un dado capilar monofilamento de 2mm. Posteriormente los pellets del *master batch* fueron procesados nuevamente en un extrusor de husillos modulares, marca WERNER & PFLEIDERER, modelo ZSK 30 con cinco zonas de calentamiento, L/D de 15:1 y dos dados capilares; uno de dos filamentos de 2 mm y otro monofilamento de 2 mm para las muestras sonicadas.

Tabla 1.- Formulaciones procesadas con extrusión modular para analizar por Reometría en fundido.

Nombre de Formulación			PP (%)	PPma (%)	Arcilla (%)	Tratamiento de la arcilla
M1	A1	S1	95.5	4	0.5	No tratada
M2	A2	S2	95	4	1	No tratada
M3	A3	S3	94	4	2	No tratada
M4	A4	S4	95.5	4	0.5	Purificada
M5	A5	S5	95	4	1	Purificada
M6	A6	S6	94	4	2	Purificada
M7	A7	S7	95.5	4	0.5	Silanizada
M8	A8	S8	95	4	1	Silanizada
M9	A9	S9	94	4	2	Silanizada

Nota: Todas las formulaciones fueron procesadas a una velocidad de extrusión de 100 rpm. “M” formulaciones procesadas con esfuerzos medios de corte. “A” formulaciones procesadas con esfuerzos altos de corte. “S” formulaciones procesadas con esfuerzos altos de corte y sonicadas

Para la preparación de las formulaciones procesadas en el extrusor de husillos modulares, se complementó el *master batch* con PP virgen y PPma de tal manera que se obtuviera formulaciones con 4 % de PPma, 0.5, 1 y 2 % de arcilla (sin tratamiento, purificada y silanizada) tal y como se observa en la tabla 1.

Para extruir las formulaciones se diseñaron dos configuraciones de husillo, el primero proporcionó esfuerzos medios de corte y el segundo altos esfuerzos de corte a la mezcla, la figura 1 muestra dichas configuraciones.



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS COATZACOALCOS

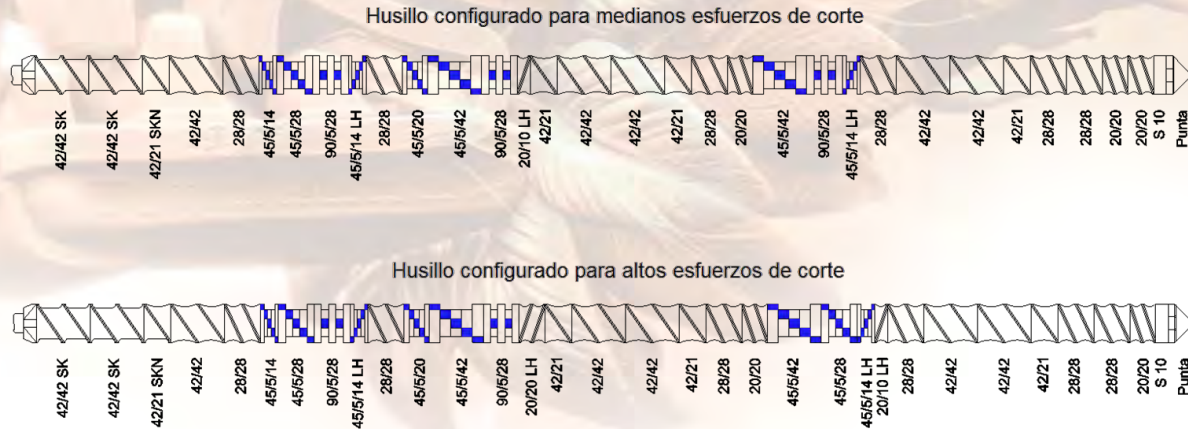


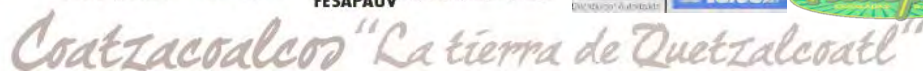
Figura 1.- Diagrama de configuración de husillos modulares para medianos y altos esfuerzos de corte.

Las características principales del primer diseño fue el uso de dos elementos restrictivos de amasado izquierdo con canales transversales abiertos (45°) y una restricción izquierda con canales cerrados a 20°. Las restricciones izquierdas tienen como función principal comprimir la maza fundida y aumentar los esfuerzos de corte de tal manera que ayude a la dispersión de partículas en la matriz extruida. Las características principales del segundo diseño fue el uso de dos elementos restrictivos de amasado izquierdo con canales transversales abiertos (45°) y dos restricciones izquierdas con canales cerrados a 20°.

2.3 Reometría en estado fundido. El análisis reológico en fundido fue realizado en un reómetro marca TA instruments, modelo AR-2000 con geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro. Los experimentos de barrido de frecuencia fueron realizados en especímenes con dimensiones promedio de 25 mm de diámetro y 1000 μm de espesor; se utilizó una presión neumática de 30 psi y 10% de deformación, las temperaturas de prueba fueron 180, 200 y 220 °C en la cámara ambiental del reómetro. De los resultados de estos experimentos se obtuvieron las curvas de viscosidad compleja $|\eta^*|$ y los módulos de almacenamiento G' vs frecuencia angular, así como los tiempos de relajación (τ).

3. Resultados y Discusión

3.1 Pruebas reológicas. En los resultados de las propiedades reológicas (τ , η^* y G') de las formulaciones se observa que las extruidas con husillos modulares configurados para proporcionar esfuerzos medios de corte fueron las que reportaron los valores más altos de tiempo de relajación, módulo de almacenamiento y viscosidad compleja.





Las formulaciones procesadas con altos esfuerzos de corte sin sonicación y con sonicación (A y S respectivamente) reportaron propiedades reológicas similares entre ellas, sin embargo, al hacer un análisis más detallado, se observó que las propiedades de las muestras que fueron extruidas con altos esfuerzos de corte y además sonicadas son ligeramente más altas que las muestras donde no se usó sonicación. Este fenómeno se lo podemos atribuir al efecto ultrasónico, ya que se cree que ayudó a dispersar mejor las nanofibras de paligorskita, a pesar del posible daño físico causado en ellas (reducción de la longitud) y la degradación del PPma (usado como compatibilizante entre el PP y la arcilla) debido el efecto de los altos esfuerzos de corte.

La figura 2 presenta las gráficas de módulo de almacenamiento vs frecuencia angular para las muestras extruidas con esfuerzos medios de corte (M), altos esfuerzos de corte (A) y altos esfuerzos de corte sonicadas (S) respectivamente; en los tres casos se observa que las formulaciones con mayor porcentaje de nanoarcillas (2 %) reportan los valores más bajos de módulo, lo cual es una limitante en cuanto al porcentaje de nanoarcillas a usar como refuerzo, ya que para obtener una buena dispersión de cantidades grandes de este material se requiere usar altos esfuerzos de corte durante su procesamiento, y este es un factor que pudiera ocasionar daño físico lo que no es deseable.

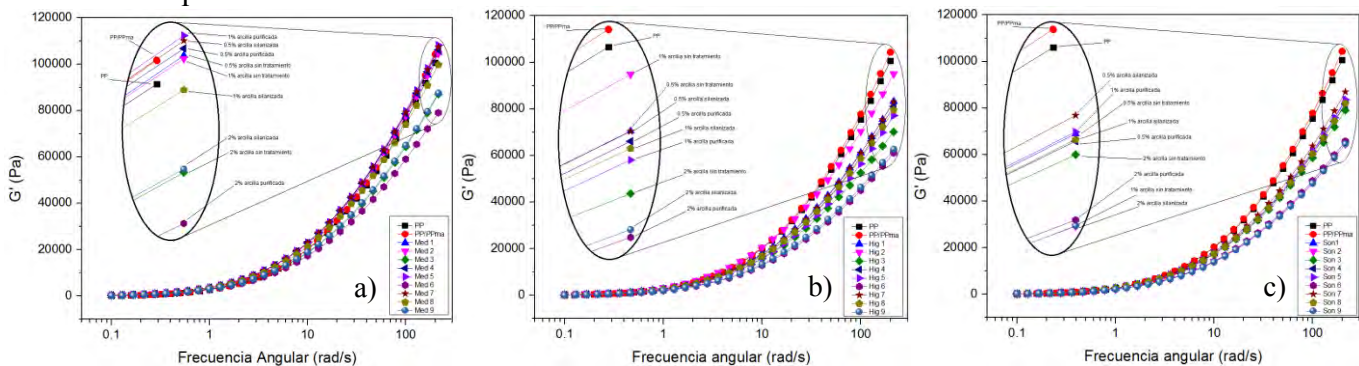


Figura 2.- Gráfica comparativa de módulo de almacenamiento de las formulaciones extruidas con: a) esfuerzos medios de corte, b) altos esfuerzos de corte c) altos esfuerzos de corte y sonicados

De igual manera, en la figura 2, se observa que las formulaciones que reportaron altos valores de módulo fueron las que contenían 0.5 y 1 % de arcilla, y en todos los casos la formulación con 0.5 % de arcilla silanizada es una de las que presentó mayor módulo de almacenamiento, esto es un indicio de que el agente silano usado como compatibilizante si está contribuyendo a la mejora interfacial entre la matriz termoplástica y el refuerzo.

La figura 3 presenta las gráficas de viscosidad compleja vs frecuencia angular de las formulaciones, en donde se observa el mismo patrón que se observó en las curvas de módulo de almacenamiento, donde las muestras con mayor contenido de arcilla reportan valores más pobres de viscosidad, lo cual significa que cuando el material compuesto contiene grandes cantidades de arcilla, se aglomera y esta actúa como zonas de concentración de esfuerzos, lo cual se cree que pudiera ocasionar un sistema menos viscoso a causa de deslizamientos moleculares.



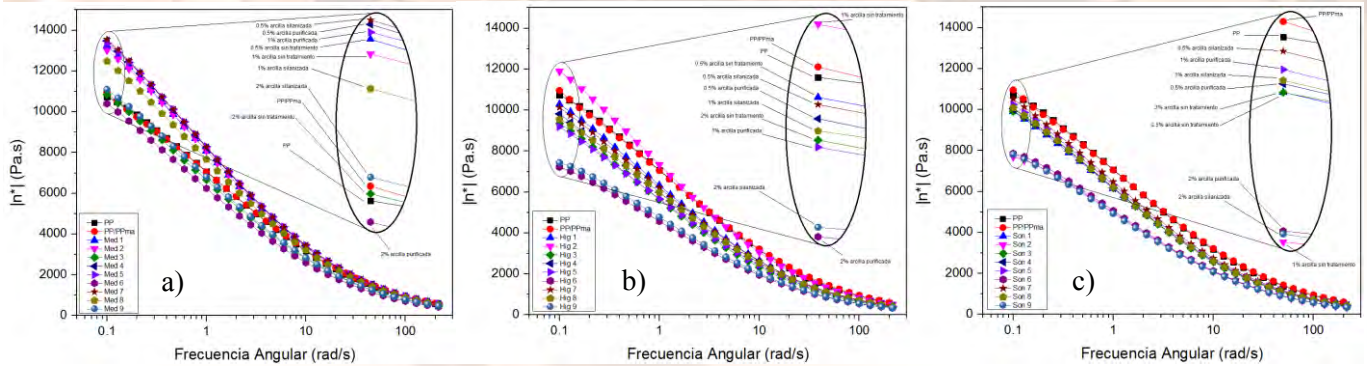


Figura 3.- Gráfica comparativa de viscosidad compleja de las formulaciones extruidas con: a) esfuerzos medios de corte, b) altos esfuerzos de corte c) altos esfuerzos de corte y sonicados.

4. Conclusiones

Los esfuerzos de corte durante el procesamiento de los materiales compuestos en conjunto con el contenido de arcilla y el tratamiento químico de esta, juegan un papel importante en el comportamiento reológico de las formulaciones. Ya que las formulaciones procesadas usando los esfuerzos de corte más bajos, presentaron las mejores propiedades reológicas, es probable que los altos esfuerzos de corte durante el proceso de extrusión estén dañando tanto a la nanofibra como a la matriz. De igual manera se observó que las formulaciones con los mayores porcentajes de arcilla (2 %) son las que presentaron las más bajas propiedades reológicas, esto último probablemente se deba a una aglomeración de las arcillas.

Referencias

1. Newman. A.C.D. and Brown, G., 1987. The Chemical Constitution of Clays. Monograph 6, Ch1. In: Chemistry of Clays and Clay Minerals (A.C.D. Newman Editor) The Mineralogical Society England.
2. Jiménez-López A., López-González J. de D., Ramírez-Sáenz A., Rodríguez-Reinoso F., Valenzuela-Calahorra C. & Zurita-Herrera L. (1978) Evolution of surface area in a sepiolite as a function of acid and heat treatments. Clay Minerals, 13, 375-385.
3. Pesquera C., González F., Benito I., Blanco C., Mendioroz S & Pajares J.A. (1992) Passivation of a montmorillonite by the silica created in acid activation. Journal of Materials Chemistry, 2, 907-911.





4. Koo C.M., Kim M.J., Choi M.H., Kim S.O. & Chung I.J. (2003), Mechanical and rheological properties of the maleated polypropylene-layered silicate nanocomposites with different morphology. *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 1526-1535.
5. Koo C.M., Kim M.J., Choi M.H., Kim S.O. & Chung I.J. (2003), Mechanical and rheological properties of the maleated polypropylene-layered silicate nanocomposites with different morphology. *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 1526-1535.
6. Hoffmann B., Dietrich C., Thomann R., Friedrich C. & Mülhaupt R. (2000) Morphology and rheology of polystyrene nanocomposites based upon organoclay. *Macromolecular Rapid Communications*, 21, 57-61.
7. Lim Y.T. & Park O.O. (2001) Phase morphology and rheological behavior of polymer/layered silicate nanocomposites. *Rheologica Acta*, 40, 220-229.
8. Krishnamoorti R., Vaia R.A. & Giannelis E.P. (1996) Structure and Dynamics of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 8, 1728-1734.
9. Vaia R.A. & Giannelis E.P. (1997) Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment. *Macromolecules*, 30, 8000-8009.
10. Tessier A., Campbell P.G.C. & Bisson M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844-851.





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Calorimetría en línea vs. Medición de flujo de etileno en la polimerización vía metallocenos

Ramiro Infante Martínez, Enrique Saldívar Guerra, Odilia Pérez Camacho, Víctor Comparán Padilla,
Marisela García Zamora

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Herosillo #140, Saltillo, Coahuila.
CP 25294. ramiro.infante@ciqua.edu.mx

RESUMEN. Se compara el desempeño de dos métodos de monitoreo cinético empleados para la determinación de la actividad de catalizadores del tipo Ziegler-Natta en la polimerización del etileno en slurry. Se presenta el desarrollo de ambas técnicas así como la instrumentación requerida para su implantación a nivel laboratorio. Se realizaron pruebas de polimerización con dos sistemas metalocénicos diferentes (soportado y no-soportado) que muestran que tanto el método directo (medición de flujo de etileno) como el calorimétrico (basado en balances de energía) arrojan información cinética de calidad equivalente. Se destaca la ventaja económica que tiene el método calorimétrico pues no requiere instrumentación de alta inversión como sería un transmisor de flujo de gases másico, tan sólo el empleo de termopares convencionales.

1. Introducción

La actividad de un catalizador del tipo Ziegler-Natta, definida como la masa de polietileno producido por mol de catalizador y por unidad de tiempo es una variable tecnológica importante que define el desempeño del catalizador en la operación de una planta de producción de polietileno. En ocasiones, sobre todo en el medio industrial, se manejan datos promedio de actividad para fines de comparación entre diferentes catalizadores, sin embargo esta información es insuficiente ya que un mismo dato de actividad puede provenir de comportamientos cinéticos marcadamente diferentes. Por ejemplo, un catalizador con dos sitios de diferente actividad puede tener la misma actividad promedio que un catalizador de un solo sitio⁽¹⁾. La actividad instantánea se determina experimentalmente a partir de pruebas de polimerización de baja escala donde se mide la velocidad de polimerización en forma instantánea (curva cinética), y la evolución de esta velocidad puede considerarse como la huella distintiva del sistema catalítico. Además de su utilidad para caracterizar al catalizador, una curva cinética puede guiar estudios de modelamiento que proporcionen mayor conocimiento del catalizador⁽¹⁾.

La evaluación de un catalizador Ziegler-Natta, se realiza en reactores del tipo mezcla completa con camisa de intercambio de calor y a una escala de operación de 200 mL a 2 L. La operación se realiza en forma semicontinua a presión constante y temperatura controlada (en el reactor o en la camisa) en atmósfera de etileno. La adición del etileno se realiza en forma continua mediante un depósito a mayor presión que la presión del reactor. Ya que la presión del reactor es constante, el flujo de etileno está gobernado por la velocidad de polimerización. La medición de este flujo proporciona directamente la velocidad de polimerización en forma instantánea.



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS



Una forma alternativa a la medición directa del flujo para obtener un valor confiable de la velocidad de polimerización es mediante la determinación del calor desprendido por la reacción. Este método (Calorimetry) se ha empleado con bastante éxito a nivel comercial y de investigación en una amplia gama de polimerizaciones^(2,3), sin embargo su aplicación a nivel laboratorio para el caso de la polimerización por coordinación del etileno no se ha reportado hasta donde podemos saber. Ya que la instrumentación requerida para realizar esta determinación es bastante convencional (sensores de temperatura en el reactor y la camisa de intercambio de calor) y la mayor parte de las instalaciones a nivel laboratorio cuentan con ella, es conveniente analizar la aplicabilidad del método calorimétrico para la determinación de velocidad de polimerización por coordinación del etileno y compararlo con el método más estándar de determinación de la velocidad de polimerización (medición directa del flujo de etileno).

En el presente estudio se reporta la implantación de ambos métodos de determinación de velocidad de polimerización del etileno (medición directa de flujo y estimación con calorimetría) en un reactor de laboratorio equipado para realizar monitoreo de flujo de etileno así como del calor desprendido por la reacción, se desarrollan las bases del método calorimétrico y se ilustra su aplicación en un reactor de laboratorio con diversos catalizadores del tipo metallocenos.

2. Antecedentes

Determinación de r_p mediante calorimetría.

La base del método de seguimiento de la reacción mediante la determinación del calor desprendido es un balance de energía en el volumen del reactor. Ya que éste es del tipo mezcla completa, se considera que se tienen condiciones homogéneas en todo el volumen de reacción y se puede emplear un balance de energía de parámetros concentrados, con los términos de entradas, salidas, producción y acumulación⁽²⁾:

$$E - S + P = A \quad (1)$$

El balance de energía desarrollado para el sistema como se muestra en la fig 1, queda:

$$F_e C_{Pe}(T - T_e) - UA(T - T_j) + r_p V \Delta H_{Me} = \frac{d m_R C_{PR} T}{dt} \quad (2)$$

donde F_e es flujo de etileno, g/s; C_{Pe} y C_{PR} son los calores específicos del etileno y de la masa de reacción respectivamente, cal/g-°C; T , T_e y T_j son las temperatura de reacción, del etileno y de la camisa de intercambio de calor, respectivamente, °C; UA es el producto del coeficiente de transferencia de calor y del área de intercambio de calor, cal/s-°C; r_p es la velocidad de polimerización, mol/s-L; M_e es el peso molecular del etileno, g/mol; V es el volumen de reacción, L; t es la variable tiempo, s.





La ecuación (2) se puede simplificar ya que los términos de entrada y acumulación son cuando menos un orden de magnitud inferior a los de salida y producción, en este caso el balance queda:

$$UA(T - T_j) = r_p VM_e \quad (3)$$

Ya que el peso de polímero producido al final de la reacción va a ser una cantidad conocida, se puede definir una constante de calibración que englobe las inexactitudes del método, empleando la ec. (3):

$$r_p = \frac{UA}{VM_e} (T - T_j) \quad (4)$$

Integrando la ec. (4) obtenemos la cantidad total de polímero producido, Pol (g):

$$\begin{aligned} \text{Pol} &= \int_0^{t_f} r_p V dt = \frac{UA}{M_e} \int_0^{t_f} (T - T_j) dt \\ &= K_{\text{cal}} \int_0^{t_f} (T - T_j) dt \end{aligned} \quad (5)$$

De esta manera, al final de la prueba se va a poder determinar el valor de la constante de calibración y mediante (4) determinar la velocidad de polimerización instantánea que se obtuvo a lo largo de la reacción

Determinación de r_p mediante medición de flujo de etileno.

Ya que el reactor opera a presión constante y el etileno se alimenta al reactor desde un depósito a mayor presión (también constante), el flujo de etileno que entra al reactor es el que se consume por la reacción y la velocidad de polimerización instantánea está dada por:

$$r_p = \frac{M_e}{V} F_e \quad (7)$$

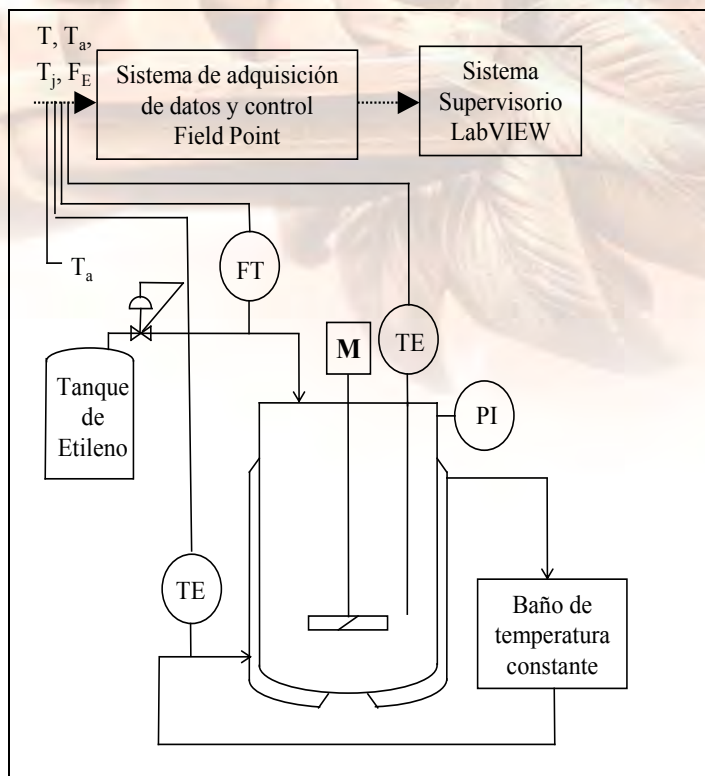


Fig. 1. Arreglo del sistema de reacción de laboratorio para polimerizaciones de etileno en slurry mediante catalizadores de coordinación.

3. Descripción del sistema

Reactor de polimerización

En la fig. 1 se muestra el arreglo experimental empleado. Consiste de un reactor PARR de vidrio de 600 mL de capacidad, provisto de camisa para el intercambio de calor y tapa metálica. Cuenta con un agitador mecánico impulsado a través de un sello magnético. La operación del reactor puede realizarse a vacío, ligera presión (< 150 psig) y temperaturas inferiores a 150 °C. Se tiene un baño de recirculación de temperatura constante conectado directamente a la camisa de intercambio de calor. La medición de la temperatura se realiza con termopares tipo T; se tienen 3 sensores, uno al interior del reactor, que cuenta con termopozo, el segundo en la línea de entrada a la camisa del fluido de intercambio de calor y el tercero está expuesto al ambiente.

Medición del flujo de etileno





La medición del flujo de etileno que entra al reactor se realiza con un medidor de flujo de gases marca AALBORG de rango de medición de 0 - 500 mL/min. El principio de medición del instrumento se basa en la determinación de la capacidad calorífica de una pequeña fracción del flujo total que pasa por la línea. La fracción de flujo pasa por un capilar que tiene una resistencia eléctrica con la cual se añade una cantidad constante de calor. Dos sensores de temperatura altamente sensibles se colocan a la entrada y salida del capilar para de esta forma determinar la capacidad calorífica del flujo desviado. Esta capacidad calorífica está directamente relacionada con el flujo másico que está pasando por la línea y mediante constantes de calibración estandarizadas, se logra la medición deseada del flujo de etileno.

Sistema de adquisición de datos y control del proceso

Consiste de un banco de módulos Field Point 2000 integrado por un módulo de red conteniendo el microprocesador y los periféricos asociados, un módulo de entradas de termopar, un módulo de entradas analógicas configurables como señales de corriente o voltaje y opcionalmente se puede tener un módulo de salidas digitales para cuando se desea realizar control sobre el proceso. Las señales provenientes de los sensores del reactor (termopares y flujo de etileno) se reciben en el sistema de adquisición de datos y control en donde se digitalizan y se envían al sistema de control supervisorio como se describe en la figura 1. **Sistema supervisorio**

El sistema de control supervisorio empleado es el software LabVIEW 8.6. Se ejecuta en una computadora PC convencional con sistema operativo MSWindows. Conceptualmente es la interfase entre el operador y el proceso, las acciones del operador y las respuestas del proceso se realizan a través del sistema de control supervisorio. Sus principales funciones son: i) comunicación con el sistema de adquisición de datos y control para la actualización en tiempo real todas las variables del proceso; ii) Despliegue mediante ventanas y gráficas de las variables de interés; iii) Registro en el disco duro de la computadora todas la variables del proceso.

4. Métodos experimentales

Operación isoperibólica del reactor

El reactor se opera con temperatura de camisa constante (isoperibolic operation)². Esta forma de operación tiene la ventaja de la simplicidad de su implantación, ya que no se requiere tener control retroalimentado de la temperatura de reacción, tan sólo control de la temperatura de la camisa, lo que se puede lograr fácilmente empleando un baño de temperatura constante conectado a la camisa del reactor. Además, en esta modalidad, la temperatura de reacción es una evidencia directa del efecto térmico de la reacción, como se describió en la sección anterior.

Polimerización vía metalocenos

Para probar los métodos de monitoreo cinético se emplearon dos sistemas catalíticos. A continuación se describe cada uno de ellos:





Sistema catalítico 1 (S1): Cloruro de zirconoceno sin soportar (cp estrella) y con relación Al/Zr de 2000. La concentración de Zr en el reactor fue de 1×10^{-6} mol/L.

Sistema catalítico 2 (S2): Alumohidruro de ciclopentadienilo soportado en silicio con diferentes valores en la relación Al/Zr. La concentración de Zr en el reactor fue de 3×10^{-6} mol/L

5. Resultados y discusión

En la figura 2 se muestran los resultados del seguimiento cinético que se realizó en dos pruebas de polimerización con el sistema catalítico 2. La diferencia en ambas pruebas fue la concentración de H_2 en la corriente de etileno. Se observa que en ambos casos los valores de actividad instantánea son prácticamente iguales. Existe una ligera discrepancia en el inicio de la polimerización en la prueba sin H_2 , que puede ser atribuida a que la adición del catalizador requiere la disminución momentánea de la presión del reactor; esto provoca que la saturación del etileno en el medio de reacción sea variable al inicio de la reacción, lo cual se ve reflejado en el consumo de etileno.

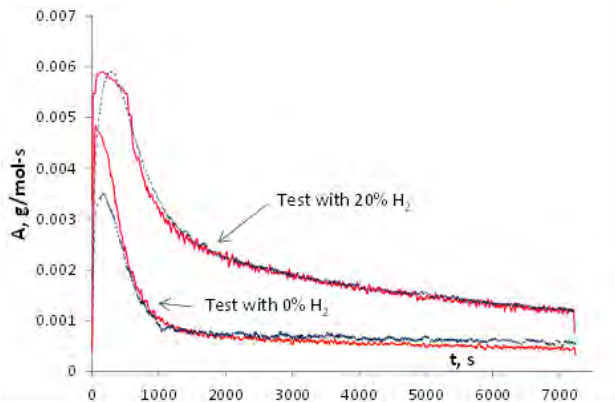


Fig. 2. Comparación de monitoreo de la actividad catalítica con ambos métodos en dos pruebas de polimerización del sistema catalítico S1 (calorimetría con línea discontinua) y medición de flujo de etileno (línea continua)

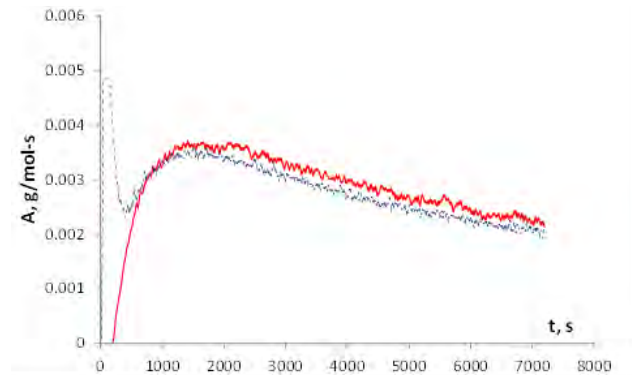


Fig. 3 Actividad del catalizador en la polimerización del sistema catalítico S2 empleando 20% de H_2 en la corriente de etileno. Método directo con línea continua, método calorimétrico con línea a trazos

En las figuras 3 y 4 se presentan resultados de dos pruebas de polimerización con el sistema catalítico S2. Las pruebas fueron realizadas con diferente concentración de H_2 en la corriente de etileno. Se aprecia que en general ambos métodos dan curvas cinéticas similares. En la figura 4 se aprecia que el método calorimétrico reproduce muy bien la cinética aunque con un ligero retraso respecto al método directo.



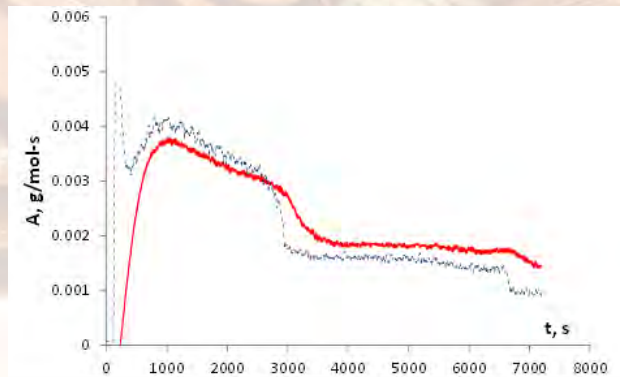


Fig. 4 Actividad del catalizador en la polimerización del sistema catalítico S2 con corriente de etileno puro. Método directo con línea continua, método calorimétrico con línea a trazos.

6. Conclusiones

Se puede afirmar que la calorimetría y la medición directa de flujo de etileno son métodos que producen esencialmente la misma información respecto a la actividad instantánea de un catalizador del tipo Ziegler-Natta. Los resultados del presente estudio dan mayor soporte a la idea intuitiva de que en la operación isoperibólica la excursión de la temperatura de reacción es indicativa de la actividad del catalizador. Además se presenta información suficiente que puede orientar la implantación de las técnicas utilizadas en un reactor de laboratorio para la polimerización por coordinación de etileno.

Referencias

1. Soares, J.B.P.; McKenna, T.; Cheng, C.P. *In Polyolefin Reaction Engineering*; J.M. Asua Ed.; Blackwell Publishing, 2007, Chapter 2, pp 29-117.
2. Moritz, H.U. *In Polymer Reaction Engineering*; Reichert and Geisler, Eds.; Weinheim, Germany Verlag-Chemie, pp 248-266, 1989.
3. Schuler, H.; Schmidt, Ch. U., "Calorimetric State Estimators for Chemical Reactor Diagnosis and Control: Review of Methods and Applications", *Chemical Engineering Science*, vol. 47, No. 4, pp 899-915, 1992.
4. Kouzai, I.; Liu, B.; Wada T.; Terano M., "Effects of Hydrogen for Different Stereospecific Active Sites on Ultra Low $TiCl_3$ Loading Supported Catalyst," *Macromolecular Reaction Engineering*, 1, 160-164, 2007





Copolimerización de isopreno con monómeros vinílicos polares: Índices de reactividad.

David Contreras López^a, Enrique Saldívar Guerra^a, Gabriel Luna Bárcenas^b.

^aCentro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna Herosillo 140, Saltillo, Coahuila 25100., México.

^bCINVESTAV, Unidad Querétaro 2000, Real de Juriquilla. Fracc. Querétaro, México.

Resumen: Los índices de reactividad para los copolímeros de isopreno (IP)-*co*-anhídrido maleico (MAH) y del isopreno-*co*-metacrilato de glicidilo (GMA) son reportados. Estos copolímeros fueron preparados por polimerización de radicales libres utilizando peróxido de benzoilo como iniciador (BPO) a 70 °C. Estos copolímeros fueron caracterizados por FTIR y ¹H RMN. Las composiciones del monómero en el copolímero se determinaron por ¹H NMR y los índices de reactividad (r_i) se calcularon aplicando diversos métodos lineales tales como Finemann-Ross (FR), Finemann-Ross Invertido (FRI), Kelen-Tüdös (KT), Kelen-Tüdös Extendido (KTE) y el método no lineal de Tidwell-Mortimer (TM). Usando este último procedimiento, los valores de los índices de reactividad fueron estimados como 0.119 and 0.248 para el sistema IP (1) y GMA (2) respectivamente; por otra parte para el sistema IP y MA fue de 0.057 and 0.078 respectivamente. Estos valores sugieren que tienden a alternarse en ambos sistemas.

1. Introducción

La industria de los plásticos es uno de los sectores más activos en la economía mundial por su demanda sostenida de sus productos en muchas aplicaciones tecnológicas, que incluyen a los polímeros, copolímeros y sus mezclas.¹ La polimerización de 1, 3-dienos, tales como el isopreno, sigue siendo una área de investigación activa en la industria y la academia,²⁻⁵ por lo que los derivados de este tipo de monómeros son de gran importancia comercial. Las polimerizaciones de este tipo de monómeros son generalmente llevadas a cabo por técnicas aniónicas,² catiónicas³ y de coordinación.^{4,5} Sin embargo, estos procesos son muy sensibles a las impurezas y a la presencia de muchos grupos funcionales. Por otro lado, la robustez inherente que presenta las polimerizaciones por radicales libres se puede aplicar ventajosamente a la polimerización de 1,3-dienos⁶⁻⁸ con el fin de diversificar la variedad y aplicaciones de esta familia de polímeros, tales como compatibilizantes en mezclas que contienen caucho natural.⁹

El isopreno es industrialmente atractivo debido a que está disponible a bajo costo; sin embargo, exhibe muchas dificultades por la presencia del grupo metilo colgante que tiene dentro de su estructura. Este grupo metilo conduce a diversas configuraciones posibles en la cadena principal del polímero, pues dependiendo del mecanismo de polimerización del isopreno llega a





generar diversas microestructuras que exhiben diferentes propiedades mecánicas y fisicoquímicas. Siendo así, y teniendo en cuenta la limitada cantidad del caucho natural junto con la creciente demanda de diversos cauchos sintéticos de alto rendimiento, los elastómeros a base de isopreno son por lo tanto de gran importancia en el mercado actual.

La literatura reporta que la copolimerización por radicales libres del isopreno con monómeros polares son muy limitadas. Particularmente en el caso de anhídrido maleico (MAH), pues la formación de un cicloaducto del tipo Diels-Alder¹⁰ compite con la reacción de polimerización, impidiendo la formación única de este tipo de copolímeros. De ahí, la importancia de profundizar en el entendimiento de la incorporación del monómero dentro del crecimiento de la cadena en el copolímero, dado que influirá en gran medida a las propiedades térmicas y mecánicas de éste. De hecho, sólo hay un informe de los índices de reactividad para el sistema de IP-co-GMA¹¹ y ninguno encontrado para el sistema IP-co-MA.

Teoría La estructura de un copolímero depende del tiempo de reacción y las concentraciones relativas del comonómero y su reactividad (factores de polaridad, de resonancia y estérico).¹² Desde el punto de vista de la arquitectura de la cadena, los copolímeros se pueden clasificar de acuerdo a la distribución de las unidades monoméricas en la cadena que da lugar a los tipos de copolímeros conocidos:¹³ estadístico, alterno, bloque e injerto. Mayo y Lewis¹⁴ introdujeron el primer modelo de cinético de una copolimerización por radicales libres, denominado modelo cinético terminal en la que la reactividad de un radical depende sólo de la última unidad monomérica en la cadena. Los índices de reactividad son constantes e independientes de la composición de cada par de monómeros en estudio. Cabe señalar que los índices de reactividad por lo general se determinan a conversiones bajas.¹² Numerosos métodos existen actualmente para determinar los índices de reactividad, tales como el método de Finemann-Ross (FR),¹⁵ Finemann-Ross Invertida (IFR),¹⁵ Kelen-Tüdös (KT),¹⁶ Kelen-Tüdös Extendido (EKT)¹⁶ y Tidwell-Mortimer (TM),¹⁷ los cuales están disponibles para determinar r_i a bajas conversiones

2. Sección experimental.

Instrumentación. Los espectros de ¹H NMR se llevaron a cabo en un equipo Jeol Eclipse 300 a 300 MHz usando cloroformo deuterado (CDCl₃) para los copolímeros de IP-co-GMA y acetona deuterada (Ac-d₆) para los copolímeros de IP-co-MAH a temperatura ambiente. En ambos casos se utilizaron 16 barridos con muestras de 25 mg en 0.35 mL de disolvente deuterado. Los espectros de FTIR se obtuvieron en un espectrómetro Nexus 470 en el rango de 4000-400 cm⁻¹ usando 32 barridos y 4 cm⁻¹ de resolución. Los pesos moleculares relativos a patrones de poliestireno se determinaron por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando columnas Ultrastyrigel® en tetrahidrofurano (THF) a 40 °C y un flujo del disolvente de 1 ml/min en un equipo Waters 410. El análisis térmico de los materiales poliméricos se llevó a cabo por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un equipo de la serie Perkin Elmer 7. La velocidad





de calentamiento se fijó a 10 °C/min y un rango de temperatura de -100 a 100 °C. El análisis mecánico dinámico (DMA) se realizó en un equipo TA Instrument DMAQ800 con una abrazadera de tensión a una frecuencia de 1 Hz y la amplitud de deformación de 20 µm. La velocidad de calentamiento fue de 5 °C/min y el intervalo de temperatura fue de -100 a 90 °C.

Procedimiento general para la cinética de copolimerización de IP-GMA. Las reacciones de copolimerización se efectuaron en viales de vidrio (8,5 cm de longitud, 23 mm de diámetro exterior) selladas con tapa de aluminio y un septum de caucho. Los monómeros y el iniciador se mezclaron y se dividieron en varias alícuotas de 2 ml. Estas alícuotas permanecieron en los viales de vidrio sellados bajo una corriente de nitrógeno (grado UAP) y sumergidos en un baño de hielo durante 20 minutos para promover la desgasificación. Esta operación se repitió tres veces. Posteriormente, los viales se sumergieron en un baño de aceite a 70 °C±0.5 °C para iniciar la copolimerización. Los viales fueron retirados del baño de aceite a intervalos regulares para interrumpir la reacción mediante la adición de una solución de hidroquinona 2% en un baño de hielo. Una vez que se logró la conversión deseada (<15%), se añadieron 15 mL de cloroformo a cada uno de los viales restantes para diluir la solución. Esta solución se vertió lentamente sobre 60 mL de metanol para precipitar el copolímero. El procedimiento de disolución-precipitación se repitió cinco veces. Finalmente se filtró y se lavó con hexano. Todas las muestras se secaron en una estufa de vacío a 40 °C durante 24 horas y se analizaron mediante FTIR, ¹H NMR, GPC y DSC. El producto seco tuvo una apariencia blanquecina.

Procedimiento general para la cinética de copolimerización IP-MAH. Las reacciones de copolimerización se efectuaron dentro de una campana y se llevó a cabo diferentes composiciones de IP/MAH. En un matraz enchaquetado de vidrio de dos bocas equipado con agitación magnética y un condensador, se cargó una solución de MAH y DMF (utilizando una proporción de 5 % en peso con respecto al MAH, el DMF se utiliza para disolver totalmente el MAH en el medio de reacción. Cabe mencionar que en ausencia de DMF, la solubilidad del MAH en el isopreno se limita a 3-5 % en peso¹⁸). Puesto que la cantidad de DMF usado en los experimentos es muy pequeña, la polimerización se puede considerar en términos prácticos, como una polimerización en masa). La solución se desgasificó con nitrógeno (grado UAP) durante 20 minutos. Por otra parte, una solución que contiene isopreno destilado y BPO (1,5 % en mol con respecto al IP) se desgasificó con nitrógeno durante 20 minutos. La mezcla de MAH/DMF se calentó a 70±0.5 °C por medio de un baño de recirculación con aceite bajo agitación magnética, una vez que la temperatura alcanzó 70 °C, la mezcla IP/BPO se añadió cuidadosamente a través de un embudo de adición que está conectado previamente al matraz de vidrio enchaquetado durante un período de 20 minutos. El tiempo de reacción se registró a partir de la adición inicial de la mezcla de IP/BPO. Este procedimiento permite favorecer la polimerización sobre cicloadición de Diels-Alder. Posteriormente, se tomaron muestras a

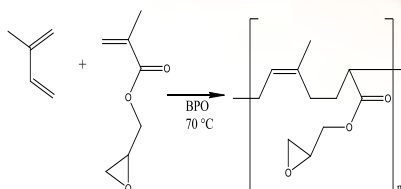




intervalos regulares (normalmente de 1 h) para medir la conversión gravimétricamente. Después de alcanzar la conversión global deseada (< 15 %), 20 mL de acetona se añadieron a la mezcla de reacción para disolver el copolímero. Esta mezcla se vertió lentamente en 100 mL de hexano con agitación para precipitar el copolímero. Este procedimiento de disolución-decantación se repitió cinco veces. Todas las muestras fueron finalmente secadas en una estufa de vacío a 40 °C durante 24 horas. El producto seco tuvo un aspecto amarillento-marrón, dependiendo de la composición de copolímero. Las muestras fueron analizadas por FTIR, ¹H NMR, GPC y DSC.

3. Resultados y discusión.

3.1 Poli(IP-co-GMA).



La copolimerización del IP con GMA en masa (**Esquema 1**) se investigó variando las fracciones mol de isopreno de 0.1 a 0.9 en la alimentación.

Esquema 1. Reacción de copolimerización del IP-GMA.

Con el fin de ilustrar los cálculos que intervienen en la determinación de la composición del copolímero, tomamos como ejemplo el espectro de ¹H NMR del copolímero de IP-co-GMA con una relación molar de 50:50. Es posible identificar tres regiones del espectro (**Figura 1**): i) los picos correspondientes a los grupos de protones -CH₂- y -CH₃ de las unidades de isopreno y del GMA situados en la región de δ=0.9-2.3 ppm; ii) los picos asignados a los protones en los grupos de glicidilo de las unidades de GMA, que se encuentra en la región de δ=2.4-4.5 ppm y, iii) los picos de protones adyacentes a enlaces los dobles -CH= y =CH₂, correspondientes a las unidades del isopreno en la región de δ=4.6-5.3 ppm.

Figura 1. Copolímero de IP / GMA en una relación fracción mol 50:50.

Siguiendo las ideas de Rusakova et al,¹¹ definimos las fracciones molares de GMA e isopreno presente en el copolímero como m₂ y m₁=(1-m₂) respectivamente, dado que la unidad de GMA contiene 10 protones y la unidad de isopreno 8 protones, el número de protones es proporcional a la superficie total del espectro (S_T) es:

$$S_T \propto 10m_2 + 8(1 - m_2) = 8 + 2m_2$$

Por otra parte, los picos en el intervalo de 2.4-4.5 ppm corresponden a 5 protones del grupo glicidilo, cuya área se denota por S_G y es proporcional a 5m₂, lo que resulta en:



$$\frac{S_G}{S_T} = \frac{5m_2}{8 + 2m_2}; \quad m_2 = \frac{8S_G}{5S_T - 2S_G}$$

La **Tabla 1** muestra las composiciones molares del copolímero obtenido por el procedimiento anterior para diversas copolimerizaciones de IP-GMA a baja conversión, en el que se varió la relación molar del monómero en la alimentación. Estos materiales poliméricos fueron solubles en DMF, THF, DMSO, acetona, tolueno y cloroformo, pero insoluble en metanol, etanol, agua y hexano. La **Figura 2** muestra la curva de composición de copolímero instantánea (fracción molar de isopreno) obtenido para una composición de monómero alimentación dada para el sistema IP-GMA. Al IP y al GMA se designan como monómeros 1 y 2, respectivamente. El gráfico muestra que este par de monómeros exhibe un punto de azeotrópico (donde la composición instantánea del copolímero es igual a la composición de la alimentación de monómero) en 50.7 de fracción mol de IP.

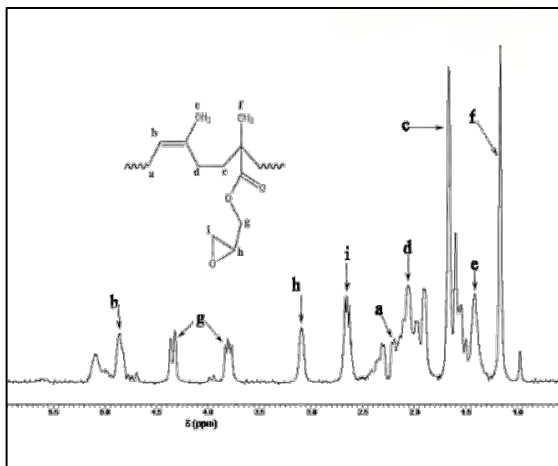


Tabla 1. Resultados de la copolimerización del IP con GMA

frac c mol	fracc mol GM	Composi ción del monómer	Conversi ón (%)	Composi ción del copolíme
10	90	0.1132	9.87	0.2264
20	80	0.2104	11.12	0.3154
30	70	0.2936	7.98	0.4345
40	60	0.3811	11.54	0.4506
50	50	0.5019	8.66	0.522
60	40	0.6136	13.31	0.5216
70	30	0.7215	12.11	0.5411
80	20	0.8021	14.05	0.5795
90	10	0.9321	14.65	0.7173

Temperatura: 70 °C con BPO. 1: IP, 2: GMA Los

valores de composición de la alimentación inicial (fracción en moles) de las dos primeras columnas son los valores nominales. Los valores reales de la columna 3 (sólo el monómero 1 se muestra) difieren ligeramente de los nominales debido al error experimental en peso. ^a Composición de alimentación. ^b Determinado por ¹H NMR. ^c Composición molar

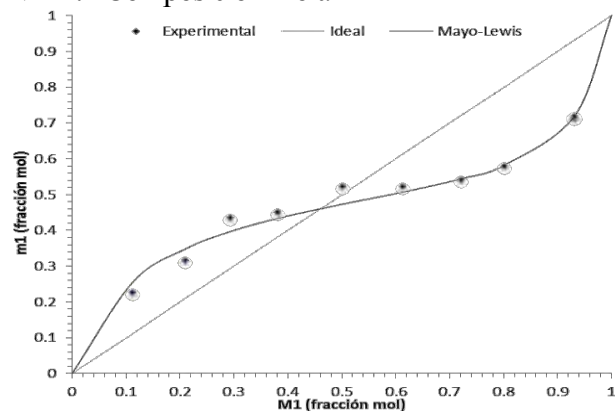
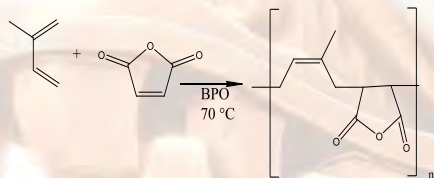


Figura 2. Composición del copolímero vs. composición en la alimentación para el sistema IP/GMA. Los datos experimentales son comparados con la ecuación de Mayo-Lewis (línea continua) con los índices de reactividad por medio de la técnica de TM.



Las relaciones de reactividad y las composiciones de copolímero de metacrilato de glicidilo y el isopreno se determinaron por los métodos linealizadas de Finemann-Ross (FR),¹⁵ Finemann-Ross invertido (FRI),¹⁵ Kelen-Tudos (KT),¹⁶ Kelen-Tudos Extendido (KTE)¹⁶ y también por el método no lineal de Tidwell-Mortimer (TM).¹⁷ Los índices de reactividad de los monómeros obtenidos por diversos métodos se resumen en la **Tabla**

Método	r ₁	r ₂	r ₁ * r ₂
FR	0.1147	0.2058	0.02361
IFR	0.2384	0.3161	0.07536
KT	0.1211	0.2235	0.02707
EKT	0.1245	0.1979	0.02464
TM	0.1189	0.2477	0.02946
Promedio	0.1435	0.2382	0.03419

r₁: índice de

r₂: índice de

De acuerdo con los valores de la **Tabla 2**, excepto para el método de FRI, el producto r₁r₂ es menor a 0,03, lo que indica que la copolimerización de IP/GMA exhibe una fuerte tendencia a alternar. Los únicos valores reportados hasta hoy, son los que ofrece Rusakova et al¹¹ con r₁ = 0.135 and r₂ = 0.195, sin embargo, no informan los detalles del método utilizado para su estimación. Estos valores concuerdan de modo aproximado con las calculadas en este trabajo por el método de FR. Nótese que para el cálculo de los índices de reactividad es deseable usar muestras a conversiones bajas para reducir al mínimo el error introducido por la deriva composición. En este sentido, Polic et al¹⁹ discuten que si las conversiones son más altas que el 15-20%, de los índices de reactividad se deben obtener mediante la integración de la ecuación de copolimerización para tener en cuenta la derivada de la composición.

3.2 Poli(IP-co-MAH).

Esquema 1. Reacción de copolimerización del IP-GMA.

La copolimerización de IP/MAH (**Esquema 2**) se estudió mediante la variación de las fracciones molares del dieno 0.4-0.9 en la alimentación inicial. Para satisfacer el modelo de Mayo-Lewis,¹⁴ y la reacción de copolimerización se llevó a cabo en masa con el BPO como iniciador de radicales libres, usando una cantidad relativamente grande (1,5% en moles con respecto al dieno) para favorecer la polimerización con respecto a la cicloadición de Diels-Alder.¹⁰ Las composiciones de los monómeros en la alimentación y en los copolímeros se presentan en la **Tabla 3**. Los copolímeros fueron solubles en DMF, THF, DMSO y acetona, pero eran insolubles en metanol, etanol, cloroformo, tolueno, agua y hexano.

2.

Tabla 2.

Resultados

de los

índices de reactividad usando diversos métodos para el sistema IP/GMA

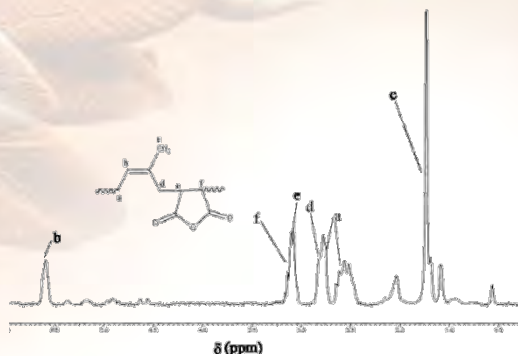




Figura 3. Copolímero de IP / GMA en una relación fracción mol 50:50.

Como en el caso del espectro para el copolímero de IP/GMA, y a fin de estimar la composición del copolímero, es viable dividir el espectro de ^1H NMR del copolímero de IP-co-MAH en tres regiones (**Figura 3**): i) la señales de protones en la región de $\delta = 1.0\text{-}2.8$ ppm, pertenecientes a los grupos $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$ de las unidades de isopreno, ii) los picos de protones en la región de $\delta = 3.0\text{-}3.3$ ppm de los grupos metino de las unidades de MAH y, iii) los picos de la región de $\delta = 4.5\text{-}5.9$ ppm de las unidades $-\text{CH}=\text{}$ y $=\text{CH}_2$ del isopreno. Si las fracciones molares de MAH e IP en el copolímero se designan como m_2 y $m_1=(1-m_2)$, respectivamente, y dado que el número de protones en las unidades de monómero son 2 y 8 para la MAH y el isopreno, respectivamente, el área total de los picos en el espectro (S_T) es en este caso proporcional a:

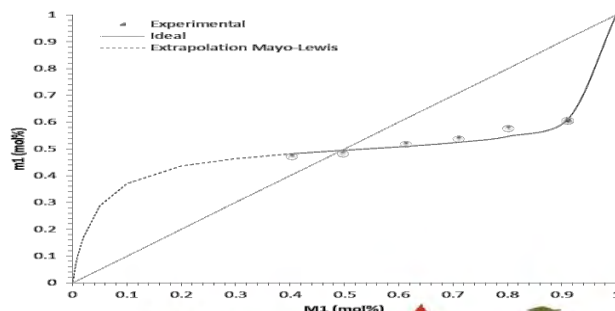
$$S_T \propto 2m_2 + 8(1 - m_2) = 8 - 6m_2$$

El área (S_M) correspondiente a los protones del grupo anhídrido en el rango de 3.0-3.3 ppm es proporcional a $2m_2$; por lo tanto:

$$\frac{S_M}{S_T} = \frac{2m_2}{8 - 6m_2}; \quad m_2 = \frac{8S_M}{2S_T + 6S_M}$$

La **Figura 4** muestra la curva de composición de copolímero generada por las composiciones de alimentación de comonómero correspondientes. Este gráfico muestra que este par de monómeros forma una mezcla azeotrópica en 49 fracción mol.

Figura 4. Composición del copolímero vs. composición en la alimentación para el sistema IP/GMA. Los datos experimentales son comparados con la ecuación de Mayo-Lewis (línea continua) con los



Temperatura: 70 °C con BPO. 1: IP, 2: GMA
Los valores de composición de la alimentación inicial (fracc en moles) de las dos primeras columnas son los valores nominales. Los valores reales de la columna 3 (sólo el monómero 1 se muestra) difieren ligeramente de los nominales debido al error experimental en peso. ^a Composición de alimentación. ^b Determinado por ^1H NMR. ^c Composición molar

Tabla 3. **Resultados de la copolimerización**

Frac c mol	Frac c mol	Composi ción del monóme	Conversi ón (%)	Composi ción del conolíme
90	10	0.9123	13.31	0.6093
80	20	0.8028	8.66	0.5803
70	30	0.7108	9.8	0.5408
60	40	0.6143	7.98	0.5203
50	50	0.4987	11.12	0.4854
40	60	0.4042	6.64	0.4754

indices de reactividad por medio de la técnica de TM.

Los índices de reactividad se determinaron mediante las mismas técnicas utilizadas para el sistema IP-GMA, de tal manera que los valores



se presentan en la **Tabla 4** para el sistema IP-MAH. El producto $r_1 r_2 < 0.03$ en la cuarta columna indican que el sistema copolimeriza en forma alternada.

Table 4. Resultados de los índices de reactividad calculados usando diversos métodos para el sistema IP/MAH.

Método	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
FR	0.0531	0.0611	0.0032
FRI	0.067	0.0379	0.0025
KT	0.0672	0.0499	0.0034
KTE	0.0631	0.0432	0.0027
TM	0.0574	0.0779	0.0045
Promedio	0.06156	0.054	0.0033

r_1 : índice de reactividad para el IP,

r_2 : índice de reactividad para el MAH.

Conclusiones.

En este trabajo, los índices de reactividad para los sistemas de IP-MAH y de IP-GMA se estimaron utilizando diferentes métodos de cálculo. Los resultados indican la formación de copolímeros con una tendencia a estructuras alternas

Referencias

1. Ultracki, L. A., *Introduction to polymer blends* Polymer Blends Handbook: New York, EUA, **2003**.
2. Yuan, Z., *et al. Macromolecules* **2005**, 38, 4124.
3. Kostjuk, S. V., *et al. Macromolecules* **2011**, 44, 1372.
4. Zhang, Q. S., *et al. Macromol Rap Commun* **2001**, 22, 1493.
5. Yang, Y., *et al. Chem Commun* **2010**, 46, 6150.
6. Wegrzyn, J. K., *et al. JPSA* **2005**, 43, 2977.
7. Germack, D. S., *et al. JPSA* **2007**, 45, 4100.
8. itchum, V., *et al. Macromolecules* **2007**, 40, 1408.
9. Wootthikanokkhan, J., *et al. JAPS* **2003**, 88, 921.
10. Gaylord, N. G., *et al. JPSA* **1971**, 5, 867
11. Rusakova, K. A., *et al. Polymer Science U.S.S.R.* **1974**, 16, 3279.
12. Hagiopol, C., *Copolymerization. Toward a systematic approach*. Kluwer Academic/Plenum Publisher: New York, **1999**.
13. Odian, G., *Principles of Polymerization*. 4th ed.; Wiley Interscience, Inc.: New York, **2004**.
14. Mayo, F. R., *et al. JACS* **1944**, 66, 1594.
15. Finemann, M., *et al. JPS* **1950**, 5, 259.
16. Tüdos, F., *et al. JPSA* **1976**, 10, 1513
17. Tidwell, P. W., *et al. JPSA* **1965**, 3, 369.



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Estudio del efecto de compuestos boranos de tipo iónico y no iónico en la polimerización de etileno empleando el sistema catalítico Cp_2ZrCl_2/MAO

Luis Alexandro Valencia López, Florentino Soriano Corral, Francisco Javier Enríquez Medrano, Ramón Enrique Díaz de León*

¹Centro de Investigación de Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna No. 140, Col. San José de los Cerritos, Saltillo, Coahuila, México, C.P. 25294. *ramón.diazdeleon@ciqa.edu.mx

RESUMEN En este trabajo, se evaluó la influencia de compuestos boránicos en la polimerización de etileno dependiendo de su naturaleza iónica y la influencia de estos en las propiedades finales de los materiales. Esto se determinó mediante el empleo de GPC, DSC, TGA y DMA.

Los resultados indican que al adicionar un compuesto boránico no iónico, aunque se disminuye la actividad catalítica, se mejoran las propiedades del PE, incrementando su densidad, su grado de cristalinidad, su comportamiento térmico, así como su peso molecular y su resistencia al impacto. Por otro lado, al adicionar un compuesto boránico iónico, se obtuvo un PE lineal de baja densidad, cuyo comportamiento térmico es mejor al de un LLDPE convencional.

1. Introducción

El polietileno es un polímero semicristalino cuya unidad repetitiva es $(-CH_2-CH_2-)$, este tiene gran importancia en la vida cotidiana debido a que muestra excelentes propiedades como su excelente resistencia química, su excelente aislamiento eléctrico, su pobre interacción ante disolventes orgánicos, además de que es fácil de procesar y tiene un bajo costo. Estas propiedades lo han impulsado a ser el polímero más producido y con mayor índice de crecimiento en la actualidad. [1] Es producido principalmente con el empleo de catalizadores organometálicos del tipo Ziegler-Natta, donde una sal metalocénica es activada por un metilaluminoxano (MAO), formando una especie iónica deficiente de electrones, que posteriormente propiciará una coordinación con el monómero etileno, comenzando así la polimerización. [2,3,4,5]

La principal desventaja de este método son las grandes cantidades de metilaluminoxano empleadas para poder obtener una buena actividad catalítica, por cada mol de catalizador, entre 100 y 1000 moles de MAO son empleados.

El uso de compuestos boránicos ha despertado gran interés desde hace más de una década para disminuir la cantidad de MAO requerida, pues al actuar de forma sinérgica de manera que los centros activos capaces de llevar a cabo la polimerización son formados por ambos compuestos.

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

Universidad Veracruzana



[3] Estos compuestos boránicos se pueden encontrar naturalmente de dos formas: iónica, y no iónica, donde la especie iónica corresponde a un compuesto boránico compuesto por un par

iónico, es decir tiene una parte aniónica, que corresponde al compuesto boránico, el cual se comporta como nucleófilo, y una parte catiónica, con capacidad de ionizar al metaloceno formando una especie iónica, comúnmente es anilinio, carbonio, litio, entre otros. Por otro lado, la forma no iónica corresponde a un compuesto boránico compuesto únicamente por una especie con la propiedad de ser un ácido de Lewis, el cual ioniza al metaloceno, y a la vez se convierte a sí mismo en una especie aniónica, que coordina y estabiliza al centro activo para llevar a cabo la polimerización.[3] En este trabajo se llevó a cabo la síntesis y caracterización de polietileno utilizando el catalizador Cp_2ZrCl_2 activado con MAO y compuestos borano tanto iónicos como no iónicos.

2. Experimental

2.1 Materiales y métodos

Monómero etileno grado polímero y Argón de ultra grado de pureza proporcionados por Praxair®, Tolueno grado industrial, Dicloro-bisciclopentadienil circonio (Cp_2ZrCl_2) y Metilaluminoxano (MAO) obtenidos de Sigma-Aldrich®, Tris(pentafluorofenil)boro y (N,N-dimetilanilina)tetrakis(pentafluorofenil)borato obtenidos de Strem®.

El tolueno de Sigma Aldrich® fue destilado en presencia de hidruro de calcio y una segunda destilación empleando sodio y benzofenona. Cada una de las reacciones se llevó a cabo en un reactor Parr de acero inoxidable de 1L. El curado del reactor se inició a 80°C realizando 3 ciclos de argón-vacío de 30 mn cada uno. Al finalizar, se agregaron al reactor 150 mL del tolueno previamente purificado y se estabilizó la temperatura a 50°C. Se preparó una solución del catalizador a 3.7%p/p en tolueno y una solución del compuesto boránico al 5% p/p en tolueno, la relación molar empleada fue de $Al/M = 100$ y $B/M = 5$. Posteriormente se mezcló la solución del compuesto boránico y la solución de MAO dejándose en envejecimiento durante 2 h. Finalizadas las 2 horas, fueron adicionadas cada una de las soluciones al reactor de acuerdo al siguiente orden de adición 1) Solución de MAO-compuesto boránico. 2) Catalizador. 3) Flujo de etileno. El tiempo de polimerización fue de 1h, al pasar este tiempo, se adicionó metanol acidificado para la terminación definitiva de la reacción y la separación de posibles sales en el producto. El polímero recuperado se filtró y se secó para su posterior caracterización.



2.2.1. El cálculo de la actividad catalítica se realizó determinando la relación de la cantidad de polímero producido y los moles de catalizador empleados, que en cada una de las reacciones fue de 1.28×10^{-4} .

Para la determinación de la densidad se realizó siguiendo la metodología propuesta en la norma oficial mexicana NMX-E-004-CNCP-2004 para la densidad de materiales plásticos no celulares (método A).

El grado de cristalinidad se determinó a partir de la densidad de cada material (ρ), siendo la densidad de un PE totalmente cristalino es 1.00 g/ml (ρ_c), y la densidad de un PE totalmente amorfo es 0.853 g/ml (ρ_a), se calcula con la siguiente ecuación:

$$X_D = \frac{\left(\frac{1}{\rho}\right) - \left(\frac{1}{\rho_a}\right)}{\left(\frac{1}{\rho_c}\right) - \left(\frac{1}{\rho_a}\right)} \times 100 \quad (1)$$

Para la determinación de la distribución de pesos moleculares se utilizó un cromatógrafo de permeación en gel marca Alliance GPCV-2000, empleando como condiciones de prueba 140°C con una fase móvil de 1,2,4 triclorobenceno y empleando dos columnas lineales marca Waters Styragel.

El grado de ramificación se llevo a cabo en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear marca Jeol Eclipse de 300 MHz. La adquisición y manejo de los datos se realizaron mediante el software DELTA.

Para determinar las temperaturas y entalpías de fusión se empleo la calorimetría diferencial de barrido (DSC), se utilizo un equipo marca MDSC-2920, en un intervalo de temperatura de 30 a 200°C.

La estabilidad térmica de los materiales se determino mediante un análisis termogravimétrico (TGA), se utilizo un equipo marca TA-Q500, empleando un intervalo de temperatura de 30 a 600°C en atmosfera de nitrógeno con un flujo de 50mL/min y de 600 a 800°C en atmosfera de oxígeno.

Para llevar a cabo las pruebas dinámico-mecánicas en el estado sólido se empleo un equipo DMA 983 marca TA INSTRUMENTS con un barrido de temperatura de -103.25 a 130°C a una frecuencia de 1 Hz y a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

3. Resultados y Discusión

Los compuestos boránicos empleados fueron el Tris(pentafluorofenil)boro en el caso del compuesto boránico no iónico y el (N,N-dimetilanilina)tetrakis(pentafluorofenil)borato en cuanto al compuesto boránico iónico.

3.1 Actividad Catalítica

En la tabla 3.1 se reporta la actividad catalítica obtenida al emplear el compuesto boránico iónico y el no iónico, en comparación con la del blanco.

Tabla 3.1. Actividades catalíticas de los distintos sistemas de reacción.

Muestra	Compuesto boránico	Tipo de agente ionizante	Gramos de polímero obtenido	Actividad catalítica (kg _{polímero} /moles _{cat})
PE-0	Ninguno	-----	15.82	123.25
PE-1	Tris(pentafluorofenil)boro	No iónico	8.64	67.34
PE-2	(N,N-dimetilanilina)tetrakis(pentafluorofenil) borato	iónico	4.27	33.31

Las actividades catalíticas obtenidas nos indican que la adición de compuestos boránicos reduce en gran medida la capacidad de polimerización de los centros activos, lo cual se atribuye a una

posible reacción de intercambio de ligantes entre el MAO y los compuestos boránicos, que dan lugar a especies incapaces de poder activar al catalizador metalocénico.

3.2 Densidad y grado de cristalinidad



En la tabla 3.2 se reporta la influencia en la densidad y en el grado de cristalinidad del compuesto boránico iónico y no iónico.

Tabla 3.2. Densidad y grado de cristalinidad de los materiales

Muestra	Compuesto boránico	Densidad (g/ml)	Grado de cristalinidad por Densidad
PE-0	Ninguno	0.9709	82.62 %
PE-1	Tris(pentafluorofenil)boro	0.9766	84.70 %
PE-2	(N,N-dimetilanilina)tetrakis(pentafluorofenil)borato	0.9273	52.89 %

Los resultados de densidad y grado de cristalinidad indican que la adición del compuesto boránico no iónico la densidad incrementa, al igual que el grado de cristalinidad, por lo que se obtiene un material más lineal y ordenado. Mientras que al adicionar el compuesto boránico no iónico se obtiene un polietileno de baja densidad, y por consiguiente con un inferior grado de cristalinidad.

3.3 Distribución de pesos moleculares

En la figura 3.1 se observa la influencia de los compuestos boránicos adicionados en la distribución de pesos moleculares y su deconvolución, donde se observa como el blanco, aun cuando es el MAO el único co-catalizador, presenta dos diferentes poblaciones, que son atribuidas al centro activo formado por el MAO en cuanto a la población en mayor cantidad, mientras que la otra corresponde a una parte de TMA aun existente en el MAO [6], pues es su precursor catalítico. Por otro lado al adicionar los compuestos boránicos aparece una tercera población de mayor peso molecular correspondiente a estos compuestos. Esta tercera población es la responsable del incremento del peso molecular promedio de las cadenas poliméricas, lo que infiere que la buena coordinación que estos compuestos ofrecen al centro activo metalocénico, estabiliza e impide la rotación de su molécula permitiendo un mayor número de inserciones olefinicas, así como, debido a la fuerte reactividad del MAO y la generación de reacciones



secundarias, da lugar a la reacción de terminación más pronto, por lo que el peso molecular de las cadenas poliméricas activadas por este, es menor.

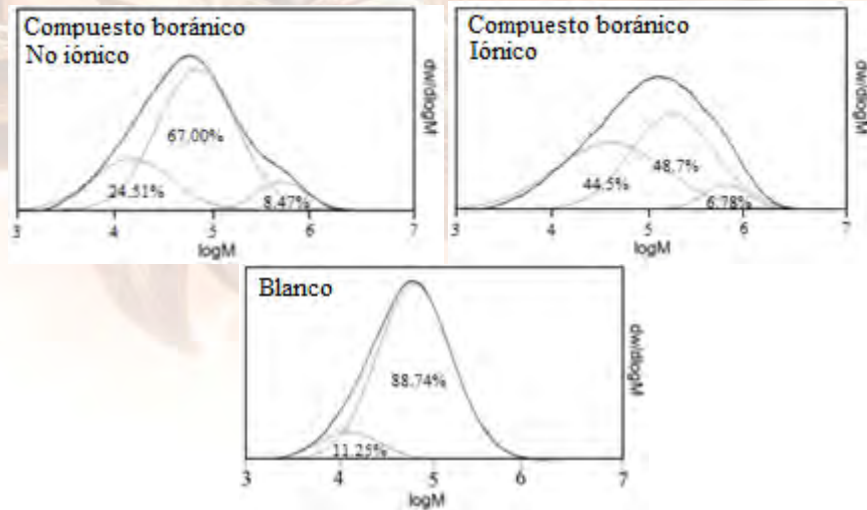


Figura 3.1 Distribución de pesos moleculares obtenidas al añadir cada uno de los compuestos boránicos y sus deconvoluciones

3.4 Comportamiento térmico

En la figura 3.2 se observa la influencia que ejercen los compuestos boránicos empleados en el comportamiento térmico del material, es decir, en el punto de fusión y en la estabilidad térmica.

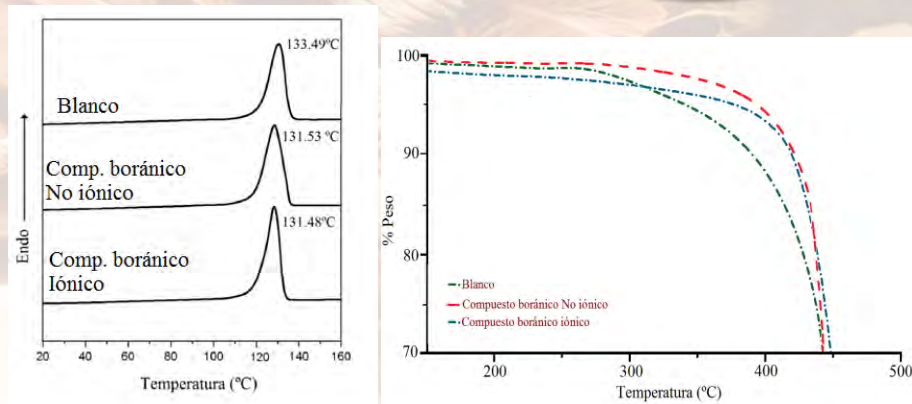
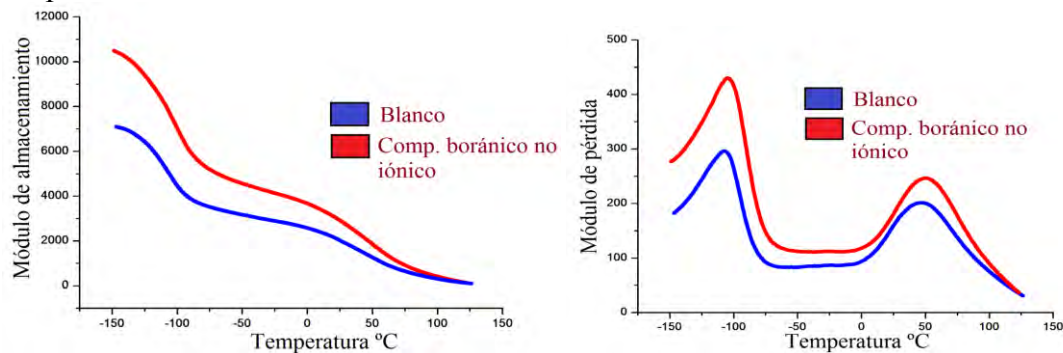


Figura 3.2 Termogramas obtenidos empleando DSC y TGA

Se aprecia cómo, tanto el compuesto boránico iónico, como el no iónico incrementan la temperatura de fusión del material, además de incrementar la estabilidad térmica de este. Esto es atribuido al incremento que ocasionan en el peso molecular promedio del material, pues al estar más largas las cadenas poliméricas, existe un mayor solapamiento y entrecruzamiento físico entre ellas, lo que ocasiona que haya una mayor tensión, incrementándose la fuerza intermolecular y por consiguiente incrementándose la temperatura de fusión y la estabilidad térmica.

3.5 Comportamiento visco-elástico

Debido a la poca actividad catalítica, no se pudo determinar la influencia del compuesto boránico iónico en el comportamiento visco-elástico del PE, sin embargo se determinó la influencia que ejerce el compuesto boránico no iónico, la cual se presenta en la figura 3.3, donde se observa el comportamiento del módulo de almacenamiento y del módulo de pérdida en función de la temperatura.





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Figura 3.3 Comportamiento de los módulos de almacenamiento y pérdida de los materiales

Se aprecia que al emplear el compuesto boránico no iónico, la transición γ (cerca de -100°C) está mucho más marcada tanto en el módulo de almacenamiento, como en el módulo de pérdida, esto es atribuido a la cantidad de energía almacenada y disipada al aplicarle una fuerza oscilatoria al material, por lo que podemos inferir que, al tener mayor capacidad de almacenar energía al aplicar una fuerza, existe una mayor resistencia al impacto. Además se presenta otra transición cerca de los 50°C llamada transición α , la cual se debe al movimiento de cristalitas debido a una fase de pre-fundido de los materiales.

Conclusiones

Los resultados de la adición de un compuesto boránico no iónico en la polimerización de etileno indicaron que se mejoran significativamente las propiedades finales de este material, ya que al incrementar el grado de cristalinidad y el peso molecular promedio, se obtuvo un material de mayor densidad, mejor comportamiento térmico y con mejor resistencia al impacto (tomando como referencia el área bajo la curva de G'').

Por otro lado, los resultados de la adición de un compuesto boránico iónico mostraron que se obtuvo un polietileno lineal de baja densidad, que aunque su densidad fue disminuida, presentó mucho mayor peso molecular promedio en sus cadenas poliméricas, lo que incremento su punto de fusión y su termo-estabilidad; lo cual es de gran importancia, pues un PE maleable convencional, de baja densidad, presenta un comportamiento térmico mucho menor al obtenido.

Agradecimiento

Se agradece el apoyo técnico brindado por Ricardo Mendoza, Fabián Chávez Espinoza y Lupita Méndez.

También se agradece al CONACYT por el apoyo brindado a través del proyecto CB-105388.



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Referencias

- [1] Zhang, X. Ionic Chain-Reaction and Complex Coordinative Polymerization (Addition Polymerization). In *Polymer Chemistry*; **2003**.
- [2] Naganuma, S. Process for producing tetrakisfluorophenylborate. US PAT 0609452, **1994**.
- [3] Lhost, O. Catalytic solid for the (co)polymerization of ethylene, process for its preparation, and catalytic system for the (co)polymerization of ethylene. US PAT 6013595, **2000**.
- [4] Tsutsui, L. c/o M. P. I. T. Olefin polymerization catalyst and process for olefin polymerization. EP0703245 A2, **1996**.
- [5] Jorge Sánchez Fontao, Andrés Garcés Osado, S. P. Síntesis de nuevos catalizadores de metalloceno selectivos y aplicaciones en polimerización, Universidad Rey Juan Carlos, **2005**.
- [6] Reddy, S. S.; Radhakrishnan, K.; Sivaram, S. Methylaluminoxane: synthesis, characterization and catalysis of ethylene polymerization. *Polymer Bulletin* **1996**, *171*, 165–171.

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

Universidad Veracruzana



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

**Polimerización de butadieno empleando un sistema catalítico binario basado en Neodimio:
estudio del efecto de las condiciones de activación y tipo de alquil-aluminio sobre la
actividad catalítica y propiedades finales**

Francisco Javier Enríquez Medrano, Florentino Soriano Corral, Ricardo Mendoza Carrizales, María Leonor Méndez Hernández, Luis Alexandro Valencia López, Ramón Enrique Díaz de León Gómez*

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna No. 140, Col. San José de los Cerritos, Saltillo, Coahuila, México, C.P. 25294. * ramón.diazdeleon@ciqa.edu.mx

RESUMEN:

Se polimerizó butadieno empleando el sistema catalítico binario cloruro de neodimio tripentanolato /alquil-aluminio. Se estudiaron los efectos del envejecimiento y la temperatura de reacción sobre la actividad catalítica y las propiedades de los polibutadienos resultantes. Se estableció al triisobutil-aluminio (TIBA) como catalizador y se varió el tiempo de envejecimiento del sistema catalítico en 5 y 30 minutos, mientras que las temperaturas de reacción estudiadas fueron 40 y 60 °C. Se observó una clara dependencia de la conversión de monómero con respecto al tiempo de envejecimiento, así como una tendencia a disminuir el peso molecular de los polímeros obtenidos a una mayor temperatura de reacción. Todos los polibutadienos presentaron un contenido de la estructura *cis*-1,4 mayor al 95.1 % y este contenido presentó una tendencia a mayores valores cuando se trabajó a menores temperaturas de reacción. Por otro lado, se estudió el efecto del tipo de alquilaluminio sobre las mismas características evaluadas anteriormente. Se evaluaron el TIBA, el hidruro de isobutil-aluminio (DIBAH), el trietil-aluminio (TEA) y el metil-aluminoxano (MAO). Se encontró que TEA y TIBA confirieron una mayor actividad catalítica al sistema, mientras que TIBA y DIBAH produjeron los polibutadienos con mayor contenido de la estructura *cis*-1,4 con 98.4 y 97.3 % respectivamente. MAO no presentó una buena actividad catalítica para este sistema.

Introducción

En una típica polimerización aniónica de butadieno el contenido de la estructura *cis*-1,4 varía entre un 20 y un 40% en el polibutadieno (PB) generado. Se ha establecido que con el incremento del contenido de la estructura *cis*-1,4 se mejoran algunas propiedades de los PB [1]. El alto

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™

PEMEX
PETROQUIMICA

CICY

CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

CIOA

COPESA



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

Universidad Veracruzana



contenido de la estructura *cis*-1,4 en estos materiales les ofrece algunas propiedades específicas como resistencia a la abrasión y a la fatiga, alta resistencia tensil, entre algunas otras incrementando con ello el campo de utilización de estos hules en aplicaciones tales como llantas, adhesivos, modificadores de impacto, etcétera [2]. Existen cuatro principales sistemas catalíticos para sintetizar PB alto *cis*-1,4, los basados en titanio (~93% de estructura *cis*-1,4), cobalto (~96%), níquel (~97%) y lantánidos pero principalmente neodimio (Nd) (~98%) [3].,

donde el ligando L puede ser un alcohol [4], THF [5,6] o cualquier otro compuesto orgánico donador de electrones que son utilizados para mejorar la actividad catalítica del sistema sin alteraciones significantes en la estereoespecificidad. En la primera parte de este trabajo se reporta la polimerización del butadieno utilizando el sistema catalítico binario cloruro de neodimio tripentanolato/triisobutil-aluminio ($\text{NdCl}_3 \bullet \text{tripentanolato/TIBA}$) a dos diferentes tiempos de envejecimiento y dos diferentes temperaturas de reacción estableciendo el efecto de estas variables en la actividad catalítica, la microestructura, las propiedades térmicas y los pesos moleculares de los PB resultantes. En la otra parte del trabajo se reporta el mismo sistema catalítico pero variando el alquil-aluminio y se establecieron el efecto del tipo de co-catalizador en las mismas propiedades mencionadas anteriormente. Los alquil-aluminio o co-catalizadores evaluados fueron el triisobutil-aluminio (TIBA), el trietil-aluminio (TEA), el hidruro de diisobutil-aluminio (DIBAH) y el metil-aluminoxano (MAO).

Experimental

Reactivos

Todas las manipulaciones fueron llevadas a cabo bajo atmosfera inerte utilizando una línea doble de argón-vacío y una caja de guantes. Los solventes utilizados fueron destilados bajo sodio metálico antes de ser utilizados. Los siguientes reactivos fueron adquiridos de Aldrich y fueron utilizados tal y como se recibieron: NdCl_3 , TIBA, TEA, DIBAH, MAO, isopropanol y 1-pentanol. El butadieno fue comprado a Praxair y fue pasado a través de una columna con malla molecular y alúmina antes de usarlo.

Preparación del sistema catalítico

La preparación del $\text{NdCl}_3 \bullet \text{tripentanolato}$ fue llevada a cabo de acuerdo a la referencia [7]. En un contenedor de vidrio el $\text{NdCl}_3 \bullet \text{tripentanolato}$ fue tratado con TIBA en ciclohexano como solvente bajo atmósfera de argón. La mezcla resultante fue inmersa en un baño de aceite de temperatura controlada a 30 °C durante 5 o 30 minutos que fueron los tiempos establecidos para el envejecimiento.

Polimerizaciones

Las reacciones de polimerización fueron llevadas a cabo en un reactor Parr de acero inoxidable con capacidad para 1 L y equipado con agitación mecánica de tipo turbina y un sistema de control de temperatura con válvula solenoide. El ciclohexano fue introducido en el reactor bajo atmósfera de argón. El butadieno fue introducido al reactor utilizando un contenedor de acero inoxidable con capacidad para 50 mL. El reactor fue calentado hasta alcanzar la temperatura deseada bajo una agitación de 100 rpm. Finalmente, el sistema catalítico envejecido fue alimentado al reactor por medio de una jeringa. Todas las reacciones fueron terminadas por la adición de metanol acidificado. El polímero en solución obtenido fue estabilizado con irganox-1076 y después fue precipitado en metanol, filtrado y secado a vacío a temperatura ambiente hasta peso constante.

Caracterización

Los pesos moleculares de los polímeros fueron determinados por GPC utilizando un equipo Hewlett-Packard instrument (HPLC series 1100) equipado con un detector de índice de refracción y una columna mixta PLGel. THF fue utilizado como eluyente y se emplearon estándares de poliestireno para elaborar la curva de calibración. La microestructura de los PB fue determinada por RMN de ^1H and ^{13}C NMR utilizando un equipo JEOL Eclipse-300 MHz. CDCl_3 fue utilizado como solvente. Los límites de integración fueron determinados de acuerdo a la referencia [8]. Los distintos termogramas fueron obtenidos en un DSC 2920 TA Instruments. La velocidad de calentamiento fue de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y los análisis fueron llevados a cabo bajo atmósfera inerte.

Resultados y Discusión

Una serie de datos experimentales en relación al estudio del efecto del tiempo de envejecimiento del catalizador y de la temperatura de polimerización son presentados en la Tabla 1.

Tabla 1. Síntesis de PB iniciada con el sistema catalítico binario $\text{NdCl}_3 \cdot \text{tripentanolato}/\text{TIBA}$

Exp.	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Tiempo (min)	Envej. (min)	Conv. (%)	Mw (Kg/mol)	PDI	cis, trans, vinilo (%)	Tg ($^\circ\text{C}$)
PB-1	40	90	5	99	409	6.9	95, 4, 1	-109
PB-2	60	90	5	85	304	5.0	95, 4, 1	-107
PB-3	40	90	30	66	231	3.7	96, 3, 1	-109
PB-4	60	25	30	99	147	6.7	96, 3, 1	-107



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

$Nd=0.264$ mmol, $[Al]/[Nd]=25$, butadieno=0.5 mol, ciclohexano=4.1 mol, temp. envejecimiento=30 °C

Dos diferentes comportamientos en función del tiempo de envejecimiento y de la temperatura de reacción fueron observados; a 5 minutos de envejecimiento del sistema catalítico se obtuvo una mayor conversión a menor temperatura, mientras que a 30 minutos de envejecimiento se obtuvo una mayor conversión a mayor temperatura. Al comparar el PB-1 y el PB-2 los cuales fueron sintetizados a diferentes temperaturas de reacción con el sistema catalítico envejecido por 5 minutos se puede observar que el incremento en la temperatura de reacción tiende a disminuir la actividad catalítica. Se puede observar que la conversión de PB-1 (99% a 40 °C) es mayor que la conversión de PB-2 (85% a 60 °C) cuando normalmente se espera que en una polimerización a mayor temperatura mayor conversión, sin embargo el comportamiento aquí observado puede ser explicado considerando que la alquilación del catalizador con el TIBA toma lugar durante la etapa de envejecimiento y que las especies catalíticas generadas durante 5 minutos a 30 °C

pueden sufrir una parcial degradación térmica a 60 °C en el momento en que son alimentadas al reactor. Por su parte al comparar el PB-3 (40 °C) y PB-4 (60 °C) pero con el sistema catalítico envejecido durante 30 minutos se puede observar que la conversión es mucho mayor en el experimento llevado a cabo a mayor temperatura indicando que las especies activadas generadas durante el proceso de envejecimiento son térmicamente más estables debido a que estuvieron sometidas a un mayor tiempo de alquilación (o envejecimiento) y la temperatura de 60 °C no les afectó considerablemente originando una mayor conversión en la polimerización en comparación con la reacción efectuada a 40 °C.

A mayor temperatura de reacción existe una tendencia a obtener menores Mw en los los PB sintetizados y puede ser explicado porque a mayor temperatura mayor influencia sobre las especies en equilibrio y se puede favorecer las reacciones de terminación o de transferencia hacia el TIBA dando lugar a menores Mw. De igual manera se puede observar una tendencia a obtener menores Mw a mayores tiempos de envejecimiento y esto puede ser explicado porque se pueden formar un mayor número de potenciales especies activas que resultan en una reducción del Mw. Todos los PB sintetizados presentaron un contenido de la estructura *cis*-1,4 mayor al 95% por lo que todos ellos pueden ser clasificados dentro de los PB alto-*cis*. Todos los PB mostraron una Tg



por debajo de los $-107\text{ }^{\circ}\text{C}$ y exhibieron endotermas de fusión bien definidos lo cual es característico de un PB alto-*cis*.

Una serie de datos experimentales en relación al estudio del efecto del tipo de alquil-aluminio en la polimerización son presentados en la Tabla 2. Se eligió una temperatura e envejecimiento de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ porque algunos reportes previos indican que la alquilación del Nd no se ve favorecida a altas temperaturas [9].

Tabla 2. Síntesis de PB iniciada con el sistema catalítico binario $\text{NdCl}_3 \bullet \text{tripentanolato}$ /(TEA, TIBA, DIBAH o MAO)

Exp.	Alquil-aluminio	Tiempo (min)	Conv. (%)	Mw (Kg/mol)	PDI	<i>cis, trans, vinilo (%)</i>	Tg ($^{\circ}\text{C}$)
PB-1	TEA	8	80	1180	4.5	92, 7, 1	-107
PB-2	TIBA	20	82	1360	2.4	98, 1, 1	-108
PB-3	DIBAH	60	62	984	2.9	97, 2, 1	-108
PB-4	MAO	60	3	1039	1.4	91, 6, 3	-108

Nd=0.264 mmol, $[\text{Al}]/[\text{Nd}]=35$, butadieno=0.5 mol, ciclohexano=4.1 mol, temp. envejecimiento = $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, tiempo de envejecimiento =15 minutos, temp. polimerización = $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

Diferentes comportamientos fueron observados en la polimerización en función del tipo de co-catalizador utilizado. El TEA presentó la actividad catalítica más alta al alcanzar un 80 % de conversión de monómero en 8 minutos, el TIBA presentó también una alta actividad alcanzando una conversión de 82 % en 20 minutos, el DIBAH presentó una moderada actividad catalítica al alcanzar 62 % de conversión en 1 hora, mientras que el MAO presentó una muy pobre actividad alcanzando solamente un 3 % de conversión en 1 hora de reacción. La actividad catalítica de los cuatro sistemas en unidades de mol de PB por mol de Nd después de 30 minutos de reacción utilizando el catalizador $\text{NdCl}_3 \bullet \text{tripentanolato}$ fueron los siguientes: 5682 para TEA, 2330 para TIBA, 587 para DIBAH y 28 para MAO. Comparando el mejor co-catalizador en términos de actividad con el peor existe una diferencia de 83 veces mejor el TEA que el MAO.



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Los Mw calculados fueron de alrededor de los 1000 Kg/mol para todos los casos y los valores de PDI fluctuaron entre 1.4 a 4.5. La Figura 1 muestra las distribuciones de peso molecular obtenidas por GPC para tres de las cuatro muestras obtenidas. El TEA como co-catalizador mostró la mayor actividad pero se produjo un PB con el más alto valor de PDI (4.5) y la curva multimodal presentada en la figura indica que la alta activación del sistema catalítico originó rápidamente la presencia de distintos sitios iniciantes causando el rápido consumo de monómero pero también la formación de diferentes poblaciones durante la rápida polimerización. El MAO como co-catalizador es raramente reportado en este tipo de sistemas debido muy probablemente a que no favorece la reacción de alquilación del catalizador de Nd originando una muy pobre actividad catalítica. Por otro lado, el TIBA es ampliamente reportado como co-catalizador en este tipo de sistemas porque (se comprobó en estos resultados) alquila eficientemente a los catalizadores de Nd generando una buena actividad, altos Mw y un relativamente bajo valor de PDI. Todos los PB sintetizados presentaron un contenido de la estructura *cis*-1,4 mayor al 91% por lo que todos ellos pueden ser clasificados dentro de los PB alto-*cis*, pero tanto el TIBA como el DIBAH fueron los mejores en este aspecto originando valores por arriba del 97 %. Todos los PB mostraron una Tg por debajo de los -107 °C lo cual es típico para este tipo de polímeros.

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

Universidad Veracruzana

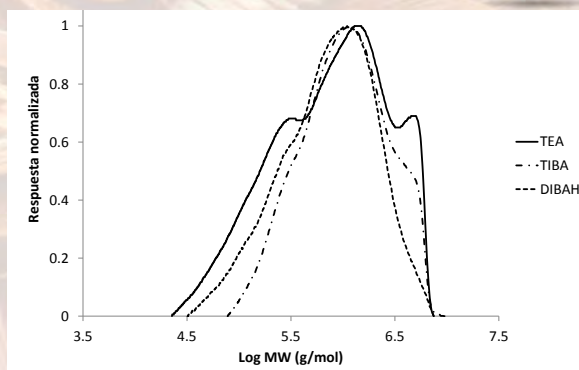


Figura 1. Curvas de GPC de los distintos PB obtenidos con el sistema catalítico $\text{NdCl}_3 \bullet \text{tripentanolato}$ /(TEA, TIBA o DIBAH)

Conclusiones

El tiempo de envejecimiento del catalizador y la temperatura de reacción tienen influencia en la polimerización del butadieno iniciada por el sistema catalítico $\text{NdCl}_3 \bullet \text{tripentanolato}$ /TIBA afectando principalmente la actividad catalítica, los Mw y los PDI. Por otro lado, el mismo sistema catalítico evaluado con distintos co-catalizadores indicó que el TIBA fue el mejor de ellos ya que generó alta actividad catalítica, un alto Mw, un bajo valor de PDI y un muy alto contenido de la estructura cis-1,4; mientras que el MAO no resultó ser un buen co-catalizador para este sistema bajo las condiciones aquí reportadas.

Agradecimientos

A Jesús Cepeda, Judith Cabello y Uriel Peña por su ayuda técnica en la preparación y caracterización de diferentes muestras y por su ayuda en la búsqueda de literatura relacionada al tema.

Además se agradece al CONACYT por el apoyo brindado para la realización del presente trabajo mediante el proyecto CB-105388.



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Referencias

1. G. Kwag, P. Kim, S. Han, H. Choi, Ultra High cis polybutadiene by monomeric neodymium catalyst and its tensile and dynamic properties, *Polymer*, 46, 3782-3788 (2005).
2. G. Kwag, P. Kim, S. Han, S. Lee, H. Choi, S. Kim, High performance elastomer composites containing ultra-high cis polybutadiene with high abrasion and low rolling resistances, *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 477-485 (2007).
3. Styrene Butadiene Rubber / Butadiene Rubber. Nexant Chem Systems 1-6 (2004).
4. S. Zhiquan, O. Jun, W. Fusong, H. Zhenya, Y. Fusheng, Q. Baogong, The characteristics of lanthanide coordination catalysts and the cis-polydienes prepared therewith, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 18, 3345-3357 (1980).
5. J. H. Yang, M. Tsutsui, Z. Chen, D. E. Bergbreiter, New binary lanthanide catalysts for stereospecific diene polymerization, *Macromolecules*, 15, 230-233 (1982).
6. M. C. Gallazzi, F. Bianchi, L. Depero, M. Zocchi, Butadiene polymerization with lanthanide catalysts: activity and X-ray diffraction study of neodymium bromide complexes with basic ligands, *Polymer*, 29, 1516-1521 (1988)
7. G. S. Srinivasa Rao, V. K. Upadhyay, R. C. Jain, Polymerization of 1,3-butadiene using neodymium chloride tripentanolate-triethyl aluminum catalyst systems, *Journal of Applied Polymer Science*, 71, 595-602 (1999).
8. R. Diaz de Leon, M. T. Alonso Córdova, F. J. Enríquez Medrano, J. Diaz Elizondo, O. Pérez Camacho, A. Romo Quiroz, R. I. Narro Céspedes, A. Castañeda Facio, Polymerization of 1,3-butadiene with several catalytic systems based on neodymium or lithium in presence of ionic liquids, *Macromolecular Symposia*, 325-326, 195-202 (2013).
9. I. L. Mello, F. M. Coutinho, Effect of aging conditions of neodymium-based catalysts on cis-1,4 polymerization of butadiene, *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 1496-1502 (2009).



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Degradación de poli (etilen tereftalato) con etilen carbonato e hidróxido de potasio

Karina Espinoza García, Aurelio Ramírez Hernández¹, Leticia Guadalupe Navarro Moreno¹, Jorge Conde Acevedo¹.

¹Universidad del Papaloapan Circuito Central #200, Colonia Parque Industrial, Tuxtepec, Oax., México
C.P. 68301. rubi-aries@hotmail.com

Hoy en día, el consumo de plásticos en hogares y en las industrias a nivel mundial es muy elevado, pero también es elevado el desecho de estos plásticos en depósitos o vertederos ilegales como las calles o baldíos después de su uso. El reciclado químico de los plásticos es una opción para disminuir la contaminación ambiental provocada por estos polímeros como el llamado poli (etilen tereftalato) (PET). Hay una diversidad de métodos de reciclado químico para este plástico, sin embargo, la mayoría de estos requiere de condiciones drásticas de reacción o el uso de sustancias peligrosas para las personas y el medio ambiente. El presente estudio se basa en la obtención de un método de reciclado químico alternativo para la degradación del PET a partir de su reacción con etilen carbonato y hidróxido de potasio a una temperatura de 150°C, caracterizando los productos obtenidos por FT-IR, DSC y TGA, obteniéndose como resultado una interacción química entre el PET degradado y el etilen carbonato.

Introducción

El Poli (etilen tereftalato) (PET) es un termoplástico que ha jugado un rol muy importante los últimos 15 años en la vida de seres humanos. En el mundo se consumen aproximadamente 26 millones de toneladas de PET al año, de éstas, 20 millones son procesadas por la industria textil (fibras), 4 millones en cintas de audio y video (películas fotográficas) así como en transparencias, 2 millones en productos de empaque y moldeo (botellas y jarras) (1-2). Hoy en día, El PET tiene diferentes destinos después de su uso común, dos estos son, el reciclado físico y el reciclado químico. En las últimas décadas se han hecho investigaciones sobre la búsqueda de alternativas para reciclar al PET a través de mezclas físicas de PET usado con PET nuevo o con otro tipo de materiales con la finalidad de obtener nuevos materiales con propiedades similares o diferentes. Por ejemplo, en la producción de envases para líquidos, en la producción de cemento para la



construcción, en mezclas de PET con policarbonato, poly (butylene terephthalate) (PBT) y polietileno para obtener nuevos materiales (3-7). Cabe mencionar que el PET también se recicla de forma física como una herramienta, utensilio y adorno para el hogar. Los métodos de reciclado físico son los más utilizados que los métodos químicos. Dentro del reciclado químico, hay una diversidad de métodos químicos para reciclar el plástico, de los cuales destacan la metanolisis y la hidrólisis (8-11). Sin embargo, uno de los inconvenientes en la mayoría de los métodos de reciclado químico o mezclado físico es el uso o producción de sustancias agresivas

para el ser humano y para la naturaleza misma. Por lo cual, el objetivo de este artículo es obtener método químico alternativo para la degradación del PET a partir de una reacción de degradación con etilen carbonato y hidróxido de potasio.

2. Experimental

2.1 Material

PET comercial, hidróxido de potasio (grado reactivo Sigma Aldrich), alcohol butílico (grado reactivo Química Meyer), ácido clorhídrico (grado reactivo Química Meyer), plancha de calentamiento marca RCT basic ika y equipo de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR) modelo Spectrum 100 Perkin Elmer.

2.2 Degradación química

Se colocó en un vial de vidrio de 10 ml PET/etilen carbonato/ KOH en una proporción 1/2/0.010, respectivamente. La mezcla se colocó en una plancha de calentamiento con agitación suave a una temperatura de 150°C durante un intervalo de tiempo de 2 a 24 hrs. La designación de las muestras se indica en la tabla 1

Tabla 1. Designación de las muestras

Muestra	Sustancia	Degradation Time (hours)
m1	Etilen carbonato	-
m2	PET/etilen carbonato/ KOH	19
m3	PET/etilen carbonato/ KOH	13 horas



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

m4	PET/etilen carbonato/ KOH	8 horas
m5	PET/etilen carbonato/ KOH	4 horas
m6	PET/etilen carbonato/ KOH	2 horas
m7	PET/etilen carbonato/ KOH	24 horas
m8	PET	-

2.3 Análisis térmico

El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termo gravimétrico (TGA) se llevaron a cabo utilizando un solo barrido con un intervalo de temperatura de 30°C a 900°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min y en atmosfera inerte.

2.4 Análisis por FT-IR

El análisis de espectroscopia FT-IR se llevo a cabo usando el dispositivo de Reflectancia Total Atenuada (ATR) y un total de 16 barridos.

3. Resultados y Discusión

3.1 Degradación Química

Se llevo a cabo la degradación del PET a una temperatura de 150°C con etilen carbonato e hidróxido de potasio, la reacción experimento cambios de color durante los dos primeras horas, de transparente a blanco y con forme fue aumentando el tiempo, esta cambio a amarillo y finalmente a café oscuro. Todos el PET reacciono y se obtuvo como producto una sola fase, un líquido viscoso de color café oscuro.



3.2 Análisis Térmogravimétrico

En los termogramas de la Figura 1 se observa que las muestras m1 y m8, se están degradando en una sola etapa, mientras que el resto de las muestras en varias etapas. La muestra m1 tiene una temperatura de degradación a los 160°C, sin embargo, comienza a degradarse a partir de los 88°C. La muestra m8 tiene su temperatura de degradación a los 380°C. Para el caso de m7, se observa una disminución en la masa a partir de los 88°C y se acentúa a los 118°C, probablemente está dos pérdidas de masa correspondan a la degradación del etilen carbonato Posteriormente, la muestra m7 presenta otra pérdida de masa significativa a los 350°C probablemente se deba a la degradación del PET. El tiempo de degradación de la muestra m7 corresponde a 24 horas. La muestra m2 tiene una temperatura de degradación a los 250°C y otra a los 418°C, esta muestra corresponde a 19 horas de degradación. Las muestras m3, m4, m5 y m6 tienen temperaturas iniciales de degradación, a los 250°C y a los 418°C, el desplazamiento de las temperaturas de degradación comparadas con m1 y m8 se deben a la interacción química entre el PET y el etilen carbonato.

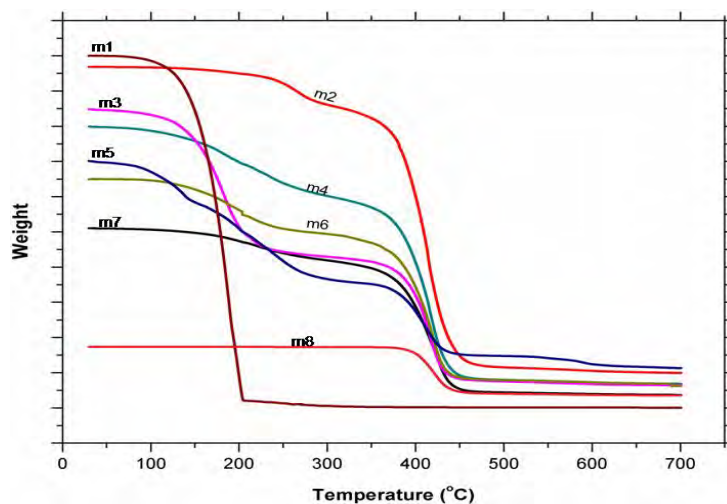




Figura 1. Comparación de la estabilidad térmica con respecto a la masa de las diferentes muestras analizadas

3.3 Análisis por DSC

En la Figura 2 se muestra el comportamiento de absorción o desprendimiento de calor frente a la temperatura de las diferentes muestras, obtenido a partir de los termogramas de DSC, tal es el caso de los cambios de fases y de las temperaturas de degradación. En la Tabla 1 se indican los valores extraídos de la Figura 2.

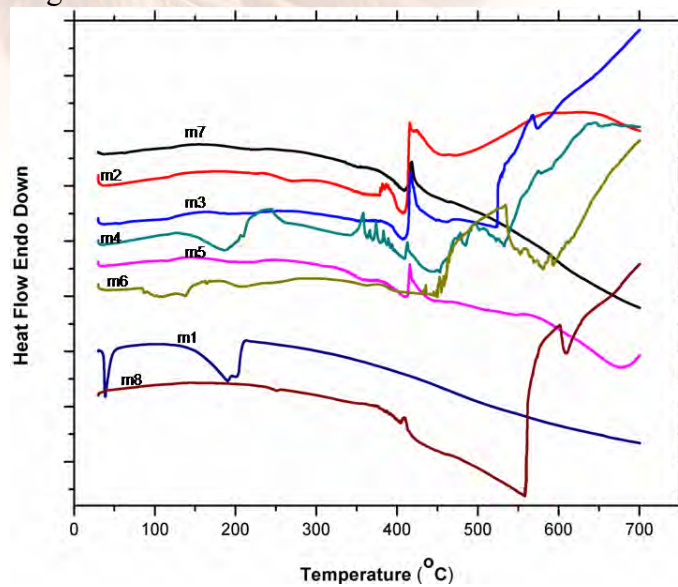


Figura 2. Termograma de DSC de las diferentes muestras analizadas

Tabla 1. Temperaturas de fusión y descomposición de las muestras

Muestra	Temperatura de fusión (°C)	Temperatura de descomposición (°C)
---------	----------------------------	------------------------------------



m1 carbonato	37	160
m2 exp 21 19horas	118 y 218	250 y 418
m3 exp 19 prima 13 horas	118 y 218	250 y 418
m4 exp 20, 8 horas	118 y 211	250 y 418
m5 exp20prima, 4 horas	118 y 211	250 y 418
m6 2horas exp 15	58 y 180	150 y 418
m724horas	118 y 218	250 y 418
m8PEt	245	380

Comparando la temperatura de fusión de las muestras m1 y m8 con respecto a las demás, se observa que hubo un aumento de temperatura de 37°C a 60°C y 118°C, y una disminución de 245°C a 218°C, esto se debe probablemente a la unión química entre el etilen carbonato y el PET. Se sabe que la hidrólisis alcalina degrada al PET, la presencia del hidróxido de potasio provoca que las cadenas del PET se degraden y estas reaccionen con el etilen carbonato.

3. Análisis por FT-IR

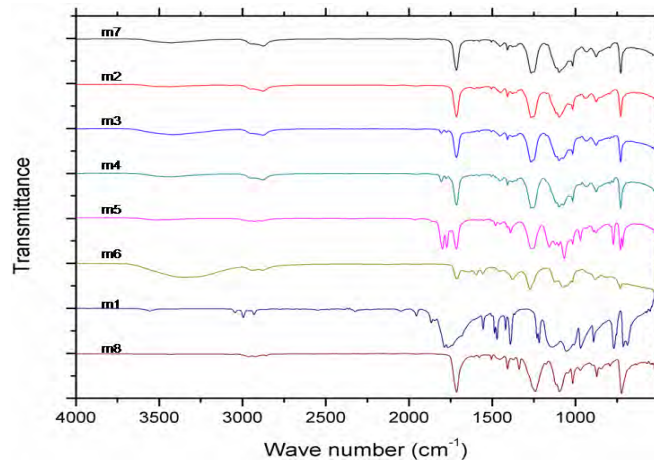


Figura 3. Espectro de FT-IR de las muestras analizadas



Comparando las señales de carbonilo (C=O) de los espectros de la Figura 3, se observa conforme va aumentando el tiempo va disminuyendo la intensidad de las señales de los carbonilos del etilen carbonato (1786 y 1770 cm^{-1}) y se mantiene la correspondientes al PET (1714 cm^{-1}). Se acentúa la intensidad de las señales del enlace C-O (1158- 1018 cm^{-1}) y se incrementa la intensidad de la señal deformación del $-\text{CH}_2$ (1390 cm^{-1}), esto es un indicio de que se llevo a cabo la reacción entre el oxígeno-carbono del PET y etilen carbonato, además, se observa el incremento de la señal del grupo terminal OH (4024 cm^{-1}) del PET conforme aumenta el tiempo, este resultado indica que probablemente la degradación parcial del PET.

Conclusiones

Se llevo a cabo la degradación del PET con etilen carbonato e hidróxido de potasio a una temperatura de 150°C y un tiempo de 4 horas a 24 horas, el producto degradado reacciono con el etilen carbonato.

Referencias

1. Saeid, H. S.; Taheri, S.; Zadhoush, A.; Mehrabani-Zeinabad, A. Hydrolytic degradation of poly (ethylene terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. **103**: 2304-2309.
2. Genta, M; Iwaya, T.; Sasaki, M.; Goto, M.; Hirose, T. Depolymerization mechanism of poly (ethylene terephthalate) in supercritical methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. **44**: 3894-3900.
3. Wu J, Xue P y Mai Y-W, "Effect of Blending on the Morphology and Impact Toughness of Poly (Ethylene Terephthalate)/Polycarbonate Blends", *Polym. Eng. Sci.*, 2000; **40**(3): 786-97.
4. Guo Ying Zhang, Jing Wen Ma, Bian Xiao Cui, Xiao Lie Luo, De Zhu Ma, Compatibilizing Effect of Transesterification Copolymers on Bisphenol-A Polycarbonate/Poly(ethylene terephthalate) Blends. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **202**(5): 604-6013. 2001



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Estudio Difusivo y Físicoquímico de un Poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano) Funcionalizado

José Antonio Guerra Contreras¹, José Antonio Villegas Gasca¹, Jorge Armando Cervantes Jáuregui¹ y Eulalia Ramírez Oliva¹

¹ Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato. ja.guerracontreras@ugto.mx

RESUMEN: Con el objetivo de llevar a cabo un estudio difusivo y físicoquímico en disolvente polar de un copolisiloxano para el potencial desarrollo de un recubrimiento, se llevó a cabo la funcionalización y caracterización del poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano). El polímero tiene la característica de disolverse en etanol. El análisis del proceso difusivo se llevó a cabo tanto en el disolvente polar (etanol) como sobre un sustrato de referencia. Utilizando la técnica de Cromatografía de Permeación en Gel acoplada a un Dispensador de Luz (GPC/LS), se obtuvieron y analizaron propiedades tales como: el Incremento en el Índice de Refracción con la concentración (dn/dc), Peso Molecular promedio Pesado (M_w), Dimensiones Perturbadas ($\langle RMSradius^2 \rangle^{1/2}$), y Segundo Coeficiente del Virial (A_2). En adición, por viscosimetría, se obtuvo el Peso Molecular Promedio Viscoso (M_v). Las propiedades obtenidas están relacionadas con la conformación global en buen disolvente del copolímero funcionalizado.

1. Introducción

Debido a razones ecológicas, en los últimos años ha habido un gran interés en la síntesis y aplicaciones de copolisiloxanos solubles en disolventes polares. Por ejemplo, el uso de tales sistemas para el desarrollo de recubrimientos [1]. Los polisiloxanos son materiales que en la actualidad, siguen generando un gran interés científico y tecnológico debido a sus propiedades inusuales y aplicaciones potenciales. Una de las propiedades más importantes de la cadena siloxano es su alta flexibilidad [2,3]. Por otra parte, en la aplicación de cualquier tipo de polímero sobre un determinado sustrato, el aspecto difusivo juega un papel importante en el proceso de depósito. Lo deseable es aplicar un material del cual se tenga la certeza de que prácticamente el 100% del polímero es difundido sobre la superficie y poco o nada penetra a través del sustrato [4]. Importante resaltar, que las propiedades físicoquímicas de los polímeros lineales flexibles pueden ser modificadas mediante la introducción de grupos laterales [5]. Estudios de las propiedades en disolución de polisiloxanos se han llevado a cabo utilizando buenos disolventes

no polares, generalmente tolueno y benceno [3,5]; sin embargo, estos disolventes son altamente tóxicos y volátiles lo que resulta en un daño ecológico. Recientemente, existe un fuerte interés por cambiar, para estos materiales, de disolventes no polares a polares,

tales como el alcohol y el agua; los cuales, tienen prácticamente un nulo impacto sobre el medio ambiente. Esto se puede lograr utilizando tensoactivos o bien modificando la estructura química del polímero [6,7].

2. Experimental

2.1 Materiales y Métodos

El poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano) trimetilsilil terminado (PDMSMHS), N,N-Dimetilalilamina [$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$] (DMAA), 1-iodooctano, y el catalizador de Karstedt fueron adquiridos a la compañía Sigma–Aldrich. Los disolventes: Tolueno grado reactivo, tolueno grado HPLC, y Etanol grado HPLC se adquirieron en la empresa Karal.

La funcionalización del PDMSMHS se llevó a cabo mediante la reacción de hidrosililación catalítica en presencia de DMAA y utilizando catalizador de Karstedt. La finalización de la reacción, en el proceso de síntesis, se confirmó mediante Resonancia Nuclear Magnética (RNM) de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si empleando CDCl_3 como disolvente. Para el análisis del proceso difusivo del polímero en el disolvente polar (etanol) se utilizará un equipo de Dispersión de Luz Dinámica (DLS) con la finalidad de obtener el coeficiente de difusión (D) y con este valor poder calcular las propiedades hidrodinámicas del polímero en solución las cuales están fuertemente asociadas a su volumen excluido. Por otro lado, el análisis del proceso difusivo sobre algún determinado sustrato se llevará a cabo comparando 3 sistemas: 1) El polisiloxano funcionalizado + etanol, 2) Polidimetilsiloxano + tolueno, y 3) Polidimetilsiloxano + agua + tensoactivo [8]. Los 3 sistemas se depositarán sobre el mismo sustrato y se analizarán mediante Microscopia de Fuerza Atómica (AFM). La caracterización fisicoquímica se llevó a cabo utilizando la técnica acoplada de Cromatografía de Permeación en Gel con un Dispensor de Luz Estática (GPC/LS). Fueron preparadas 6 muestras con la finalidad de llevar a cabo un estudio comparativo del comportamiento del polisiloxano funcionalizado en disolución con y sin surfactante. El incremento del índice de refracción (dn/dc) de todas las muestras fue obtenido a una concentración de 5×10^{-3} g/mL utilizando el mismo sistema acoplado de GPC/LS. La fase móvil utilizada fue etanol grado HPLC a una velocidad de flujo constante de 1 mL/min. El peso



molecular promedio pesado (M_w), el segundo coeficiente del virial (A_2), y la raíz cuadrada del promedio del radio de giro ($\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$) fueron obtenidos utilizando la técnica de Dispersión de Luz Estática (SLS). En adición, se llevó a cabo el cálculo de la viscosidad intrínseca (η) a distintas concentraciones utilizando un Viscosímetro de rutina Cannon-Fenske y con este valor se obtuvo el peso molecular promedio viscoso (M_v) utilizando la ecuación de Barry [9].

3. Resultados y Discusión

3.1 Caracterización Físicoquímica de los Sistemas

Se prepararon 6 muestras para llevar a cabo el estudio físicoquímico. Los valores experimentales de M_w , $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$, y A_2 , con un 10% de error experimental, fueron obtenidos a través del plot de Debye (Tabla 3.1). Los valores obtenidos para A_2 indican que el etanol resulta ser un buen disolvente para los sistemas estudiados. La Figura 3.1 presenta la distribución de los pesos moleculares (MWD) para la muestra de PDMSMHS-1 en etanol. Esta figura presenta un comportamiento complejo de este sistema en el disolvente polar: Una cromatografía trimodal donde pareciese que el polímero es fraccionado en tres especies; la primera de ellas, entre 7.5 y 10 mL, (inset superior izquierdo) que presenta una MWD típica y completa esto es, las cadenas poliméricas de alto y de bajo peso molecular. En adición, dos especies entre 10.5 y 12 mL y entre 13.5 y 15.5 mL donde claramente se observa la fracción de alto peso molecular, esto es, las cadenas de polisiloxano con comportamiento de una cromatografía típica (ver inset superior derecho) pero la fracción de bajos pesos moleculares presenta un comportamiento cromatográfico anómalo.

Tabla 3.1. Valores experimentales (GPC/LS) de M_w , $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$ y A_2 de los polisiloxanos analizados.

POLÍMERO	ASTRA		ZIMM			EASI	
	M_w (kDa)	$\langle \text{RMS}^2 \rangle^{1/2}$ (nm)	M_w (kDa)	$\langle \text{RMS}^2 \rangle^{1/2}$ (nm)	A_2 (mL g ⁻²)	M_w (kDa)	$\langle \text{RMS}^2 \rangle^{1/2}$ (nm)



	(μ)	(nm)	(μ)	(nm)		(μ)	(nm)
* PDMS	22.1	10.3	21.7	35	4.39×10^{-2}	18.3	17.0
* PDMSMHS	14.1	40.7	26.3	60	3.03×10^{-1}	13.2	35.4
** PDMSMHS-1 sin CTBA	12.1	77.9	14.0	83	8.87×10^{-3}	10.1	78.2
** PDMSMHS-2 con CTBA (4:1)	16.5	66.3	31.5	46	5.90	27.2	38.0
** PDMSMHS-3 con CTBA (8:1)	5.0	60.4	10.6	127	1.25×10^1	7.5	43.1
** PDMSMHS- QAS sin CTBA	2.3	57.4	0.9	62	5.23	2.5	49.7

* En tolueno, ** En etanol y solo la fracción del cromatograma que corresponde a altos pesos moleculares.

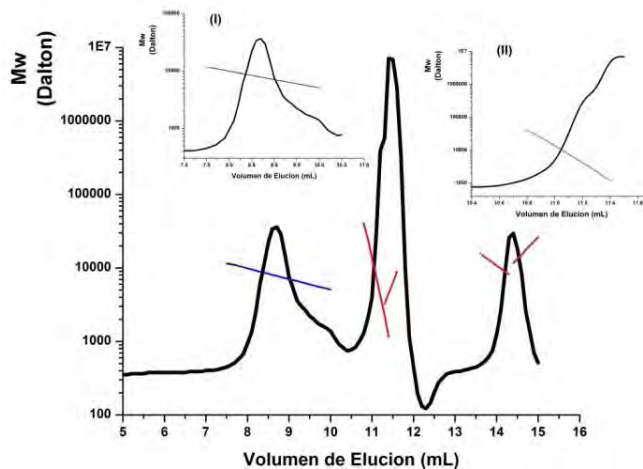


Figura 3.1. MWD para el PDMSMHS-1 en etanol. En el inset superior izquierdo se muestra una MWD de una especie polimérica y el inset superior derecho muestra solo la fracción de altos pesos



moleculares para una cromatografía típica. Como fondo la señal del detector de IR (sin dimensiones)

Es sabido, que las muestras comerciales de PDMS generalmente tienen un contenido de entre el 10 y el 15 % de ciclos, los cuales en una cromatografía dan la apariencia de ser de alto peso molecular. En base a lo anterior, se sugiere que la primera especie son cadenas del PDMSMHS-1 que presentan una buena disolución en etanol por lo que se llevó a cabo el cálculo del A_2 de esa especie mediante el plot de Debye (Ec 3.1).

$$M = \frac{2R_\theta/K^*c}{1 + \sqrt{1 - 8A_2cR_\theta/(K^*c)}} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Dónde:

M = Peso Molecular Promedio Pesado, R_θ = Razón de Rayleigh, K^* = Constante Óptica, c = concentración, y A_2 = Segundo Coeficiente del Virial; obteniéndose de esta manera un valor para el A_2 de $8.87 \times 10^{-3} \frac{\text{mol cm}^3}{\text{g}^2}$, lo que indica que etanol es un buen disolvente para esta especie polimérica.

3.2 Validación del A_2 a través de la Teoría Universal del A_2 .

Para validar el valor experimental del A_2 obtenido por GPC/LS se utilizó la teoría universal del A_2 [10] (Ec. 3.2)

$$A_2 M^{1/2} \frac{M_b^{3/2}}{N_A b^3} = 0.20 Z_{th}^{0.528} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Dónde b = longitud de Kuhn y M_b = peso molecular de un blob se obtienen utilizando la teoría analítica de correlaciones de conectividad inducida [11]; Z_{th} = parámetro de interacción de la cadena es obtenido utilizando el modelo de esfera de densidad uniforme de Flory [12]. Con estas teorías es posible obtener el valor teórico del A_2 que resulto ser de $7.5531 \times 10^{-4} \frac{\text{mol cm}^3}{\text{g}^2}$; el



cual se encuentra dentro del 10% de error permitido, lo que valida nuestro resultados experimentales.

3.3 Cálculo del Peso Molecular Promedio Viscoso

El peso molecular promedio viscoso se obtuvo a partir de la ecuación de Barry (Ec. 3.3), la Tabla 3.3 muestra los resultados obtenidos para esta caracterización.

$$\log \eta = 1 + 0.0123M_v^{1/2} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Tabla 3.3. Datos experimentales del PDMSMHS-1 para obtener su viscosidad intrínseca.

Concentración (g/mL)	Viscosidad Relativa (η_r)	Viscosidad Específica (η_{sp})	η_{sp}/c (mL/g)	$\ln(\eta_r)/c$
0.0100	1.48	0.48	48.00	39.20
0.0050	1.42	0.42	84.00	70.13
0.0010	1.35	0.35	350.00	300.10
0.0005	1.33	0.33	660.00	570.36

Con estos datos es posible calcular la viscosidad intrínseca la cual viene dada por: $[\eta] = 472.39$ mL/g. Con la ecuación de Barry se obtiene el valor del M_v para el PDMSMHS-1: $M_v = 18,529.20$ Da.

4. Conclusiones

- En base a los resultados obtenidos de la caracterización química, se confirmó la obtención del producto PDMSMHS-1 y de su derivado cuaternizado PDMSMHS-QAS.
- Los resultados de la caracterización fisicoquímica, especialmente el valor del A_2 , muestran que el etanol es un buen disolvente para la especie polimérica funcionalizada.
- El valor obtenido del M_v para el PDMSMHS-1 es consistente con el valor del M_w ; lo cual valida el valor obtenido para la viscosidad intrínseca.

- No se han podido realizar los análisis del proceso difusivo tanto en disolvente polar como en el sustrato de referencia debido a que se tienen problemas con el equipo de GPC para el fraccionamiento de la muestra, esto es, se trabajará únicamente con la especie polimérica que presenta buena solubilidad en etanol por lo que es necesario separarla de las demás especies; por lo que se espera que para las fechas en que se desarrollará el congreso ya se presenten los resultados relativos al estudio difusivo.

5. Referencias

- [1] Bai, C. et al. (2007). *Progress in Organic Coatings*, 60, 63–68.
- [2] R. West, H. Allcock, J. Mark. (2005). *Polysiloxanes and Related Polymers*, Inorganic Polymers, 2nd edn. Oxford University Press, New York, p. 154.
- [3] J. Vallejo-Montesinos et al. (2012). *J. Inorg. Organomet. Polym.* 22(4), 671-928.
- [4] Karlsson, O. J. et al. (2001). *Polymer*, 42, 4915–4923.
- [5] J.A. Villegas, J. Cervantes. (2006). *Revista Mexicana de Física*, 52 (6), 507-514.
- [6] Sophie Putzien et al. (2010). *Progress in Polymer Science* 35, 687–713.
- [7] Partha Majumdar et al. (2008). *J. Coat. Technol. Res.*, 5 (4), 405–417.
- [8] Álvarez, G. (2008). “*Caracterización y Estudio de un Modelo Difusivo de un Recubrimiento Basado en Poli(dimetilsiloxano) Aplicado Sobre Cuero Terminado*”, Tesis para obtener Licenciatura en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Villahermosa, Tabasco.
- [9] E.L. Warrick et al. (1955). *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (19), 5017–5018.
- [10] Withers et al. (2003). *J. Chem. Phys.*, Vol. 118, No. 10, 4721-4732.
- [11] Shirvanyants et al. (2008). *Macromolecules*, 41, 1475.
- [12] Yamakawa H. (1971). *Modern Theory of Polymer Solutions* (Harpor & Row, New York, N.Y.).

6. Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), a la Universidad de Guanajuato, y a la Convocatoria Institucional de Apoyo a la Investigación 2012 de la Universidad de Guanajuato, Proyecto ID: 60.

An approach to decouple differential equations: Modeling the semicontinuous heterophase polymerization of poly(n-butyl methacrylate) as a case example



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

María G. Pérez-García,¹ Lourdes A. Pérez-Carrillo,¹ Eduardo Mendizábal,¹ Jorge E. Puig¹ and Francisco López-Serrano^{2*} lopezserrano@unam.mx

¹Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Guadalajara. Boul. M. García Barragán # 1451. Guadalajara, Jal. 44430 MÉXICO

^{2*}Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F. 04510.

ABSTRACT: Compared with the standard regression method alone, the proposed approach incorporates additional information contained in the derivative of the smoothed conversion measurement that does not require measuring the average number of radicals per particle. Moreover, an uncoupling technique is applied to facilitate parameter estimation. On the basis of a hybrid methodology, a simple four-state model (conversion, total particle number, average number of radicals per particle and reactor volume) containing five-parameters (entrance rates of radicals to micelles and to particles, exit rate of radicals from particles, homogeneous nucleation and rate of coagulation) was tested, corroborating that the polymerization corresponds to 0-1 type and describes adequately the experimental evolutions of conversion, particle size, average number of particles, average number of radicals per particle and molar mass.

1. Introduction

Emulsion and microemulsion polymerization are heterogeneous processes in which several physical and chemical phenomena are occurring, such as phase equilibrium and complex reaction interfacial schemes. Due to these facts, modeling is a case in chemical engineering, presenting a challenge in parameter estimation and model assessment. For ordinary differential equation (ODE) sets, typical in emulsion and microemulsion polymerization modeling, the deterministic parameter estimation can be classified widely but not exclusively, into three different methodologies: one that requires the integration of the ODE set and the other two that do not require such integration [1].

Here, a simple hybrid procedure, which in principle takes advantages of the virtues of some of the approaches described elsewhere [1], is used. Inferred data is obtained from time-derivative estimates to obtain an additional measurement (the average number of radicals per particle). In addition, instead of substituting the left hand side of the derivative in the ODE-set using splines [2, 3] as performed earlier [4, 5] empirical *ad hoc* fits for two of the states (conversion and particle number in our case) are inserted into the right hand side of the now uncoupled equations, and regression is performed to obtain the pursued parameters.

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

Universidad Veracruzana



In this work, a model is presented that describes the evolution of global conversion, size and number density of particles, average molar masses and average particle radical concentration for the semicontinuous heterophase polymerization (SHP). Here, an uncoupling of the ODE-set is performed and additional information contained in the derivative of the smoothed experimental conversion data is incorporated. The model predictions are compared with experimental data of n-butyl methacrylate (BMA) at three monomer addition rates and the role of the different nucleation and termination mechanisms are examined.

2. Experimental Part

n-Butyl methacrylate (BMA, 99% pure from Sigma-Aldrich) was passed through a DHR-4 column (Scientific Polymer Products) to remove the inhibitor (hydroquinone methyl ester). The surfactant, sodium dodecylsulfate (SDS, 98.5 % pure from Aldrich) and potassium persulfate (KPS, 99% pure from Alfa Aesar) were used as received. De-ionized and bi-distilled water was used. Sodium bicarbonate, 95% pure from Fermont, was employed as a buffer to maintain the pH at 6.5–7.0. Polymerizations were carried out at 50°C at a stirring speed of 300 rpm in a Hel computer controlled polymerization reactor. The procedure for the reaction consisted of dissolving 3 g of SDS, 0.6 g of KPS, and the necessary amount of the buffer to obtain a pH of 7.0 in 236 g of water. This solution was loaded in the reactor, bubbled with nitrogen to remove the oxygen present and heated to the reaction temperature. Then the monomer was fed to the reactor using a calibrated dosing pump (Hel) at the desired addition rate. Different experiments were performed, keeping the formulation constant, the procedure and the total amount of monomer fed, but varying the monomer addition rate

3. Model Proposal

Let us regard an isothermal monomer-starved SHP model that includes all the relevant mechanisms considered in earlier studies [6]. The resulting model is given by the following set of ordinary differential equations:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p M_p n N_p V}{M_T N_{av}}; \quad x(0) = 0 \quad (1)$$

$$1. \quad \frac{dN_p}{dt} = k_{cm} m + k_p M_{aq} R_{c-1} N_{av} + k_t R_{c-1} R N_{av} - \frac{k_c}{N_{av}} N_p^2 - \frac{N_p}{V} \frac{dV}{dt}; \quad N_p(0) = 0 \quad (2)$$

$$\frac{dn}{dt} = k_{cm} \frac{m}{N_p} + k_{cp} (1 - 2n) - nk_e + k_p \frac{M_{aq} R_{c-1} N_{av}}{N_p} - \frac{2k_c N_p n^2}{N_{av}} - \frac{n}{V} \frac{dV}{dt}; \quad n(0) = 0 \quad (3)$$

$$2. \quad \frac{dV}{dt} = \frac{F_m}{\rho_m} + M_T M_w \left(\frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_m} \right) \frac{dx}{dt}; \quad V(0) = V_0 \quad (4)$$



In these equations, the dependent variables (or states) are x , N_p , n and V , which correspond to overall conversion, polymer particle number density (L^{-1}), average-number of radicals per particle and reactor volume (L), respectively. The independent variable is the reaction time, t (min). k_p , and k_t , are the propagation and termination rate constants (both in $L mol^{-1}s^{-1}$), respectively. The rate parameters for this heterogeneous process are the radicals' entry to micelles (k_{cm}), to particles (k_{cp}), and radicals exit from particles (k_e), which are all considered to be of first order (s^{-1}), and the rate of coagulation between particles k_c ($L mol^{-1}s^{-1}$), which is assumed to be of second order. Also, the total radical concentration in the water phase, R , and the critical-minus-one radical concentration, R_{c-1} , in the water phase ($mol L^{-1}$) are considered. Other variables appearing are the monomer concentration inside the particles M_p ($mol L^{-1}$) and the micelle concentration m (L^{-1}). The process parameters are the total amount of monomer M_T (mol) and the rate of monomer addition F_m ($g min^{-1}$). Other parameters are the monomer molar mass M_w ($g mol^{-1}$), the Avogadro's number N_{av} (mol^{-1}), the monomer concentration in the water phase M_{aq} ($mol L^{-1}$), and the density ρ ($g mL^{-1}$), with subindex m for monomer and p for polymer. The micellar concentration m , can be obtained by an emulsifier balance [6].

3.1 Verifying the 0-1 hypothesis and inferring an additional experimental measurement

To validate the 0-1 assumption and to obtain an additional experimental measurement, that is, the average number of radicals inside the particles (n), the following procedure was carried out: (i) the conversion experimental data [$x(t)$] were fitted with an empirical function $y(t)$, (ii) the experimental data for the dimensionless number of particles [$N_p^*(t)$] was fitted with an empirical function $z(t)$; these two steps allow uncoupling the model equation set (Equations 1-4), and (iii) the monomer mass balance (neglecting the monomer solubility in the water phase) can be written as:

$$m_m = m_{m0} + F_m t - x M_T M_w \quad (5)$$

Equation 5 is the definition of monomer conversion in terms of mass. Here, m_m and m_{m0} are the mass of monomer present in the reactor at time t and its initial value (taken to be zero in our case), respectively; F_m is the monomer feed rate ($g min^{-1}$), t the reaction time (min), x the



conversion, and M_T (mol) the total monomer fed. The total particle volume, v_p (mL) can be obtained assuming additivity, as follows:

$$v_p = m_m/\rho_m + m_p/\rho_p \quad (6)$$

where m_p is the mass of polymer at time t . Therefore, the monomer concentration inside the particles M_p , under starved conditions, can be obtained as:

$$M_p = (m_m/M_w)/v_p \quad (7)$$

Following the differential step of the ID model assessment approach the smoothed filtered [4, 5] conversion data trend, $y(t)$, and its derivative, \dot{y} , are obtained in analytic form, and Eq. 1 is solved for the estimated average radicals per particle $[n_e(t)]$ along the reaction as [4, 5]:

$$n_e(t) = \frac{\dot{y} M_T N_{av}}{k_p M_p z V} \quad (8)$$

3.2 Model construction and parameters' assessment

To build the model, consider the particle evolution (Eq. 2) and refer to the two homogeneous nucleation terms, one by propagation and the other by radical termination in the aqueous phase, followed by precipitation to produce a particle; if one considers that the radical concentration in the water phase lies between 10^{-9} to 10^{-10} molL⁻¹, that the monomer concentration in the water phase is $M_{aq} = 2.5 \times 10^{-3}$ M [1], and that the propagation rate constant is about three orders of magnitude smaller than the termination one, then $k_p M_{aq} R_{c-1} \gg k_t R_{c-1}$ indicates that it is acceptable to neglect the homogeneous nucleation term due to radical termination in the water phase in Equation 2.

If a pseudo-steady state is assumed for the aqueous radical concentration, the particle evolution (Eq. 2) can be fitted to the experimental data for the parameters k_{cm} , $M_{aq} R_{c-1}/N_{pmax}$ and $k_c N_{pmax}/N_{av}$, without solving the equation for the average radical concentration (Equation 3) because, as stated in the previous section, the conversion can be obtained from the function $y(t)$ mentioned above. Therefore, one can fit only N_p^* using Equations 1 and 4 and $y(t)$. This approach, which is an uncoupling technique for an equation set, yields a much more robust and unique solution compared to solving the entire equation set (Eqs. 1-4) with five parameters. The resulting parameters are presented in Table 1. Similar to the approach used in the equation for N_p^* , the parameters appearing in the balance for the average number of radicals n (Eq. 3) can be obtained from fitting the functions $y(t)$, $z(t)$ and $n_e(t)$ obtained before [1]. The resulting



parameters are reported elsewhere [1]. Therefore, Equations 2 and 3 can be solved in an uncoupled fashion.

4. Results and Discussion

Figure 1 shows the model predictions against experimental data for conversion (x), dimensionless particle number (N_p^*) and diameter (D_p^*) as well as the average number of radicals per particle (n). This figure shows an excellent description of the experimental values. Here also can be seen that n never exceeds the value of 0.5, validating the 0-1 assumption. The obtained parameters are listed in Table 1. This table shows that micellar nucleation ($k_{cm} \neq 0$) occurs only at the slowest addition rate, this finding is consistent with recent results [7] where, for the polymerization of methyl methacrylate by semicontinuous addition, using ammonium persulfate as the initiator, they reported that the main particle formation mechanism was homogeneous nucleation. The R_{c-1} value is within the expected value and allowed neglecting the homogeneous nucleation term (3^{rd} in RHS of Eq. 2) due to water-phase radical termination. The second-order coagulation rate constant (k_c) value obtained here agrees with the ones reported for butyl acrylate [8]. The values for the entry and exit of particles also agree with the ones reported before [4, 9].

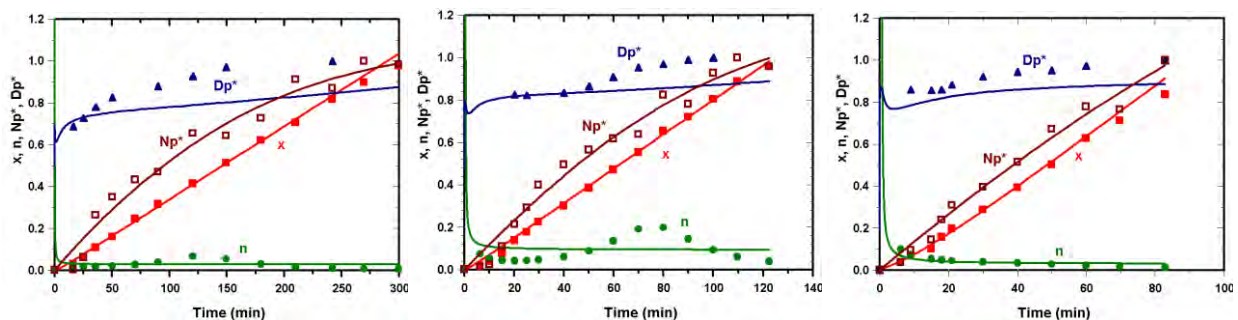


Figure 1. Model results applying values of parameters from Tables 1 and 2 (From left to right: $F_m = 0.20, 0.49$ and 0.73 g min^{-1}). Symbols are experimental (or inferred in the case of n_e) data. Continuous lines are the model predictions.



Table 1. Summary of obtained parameter values.

F_m (g min^{-1})	k_{cm} (s^{-1})	R_{c-1} (molL^{-1})	k_c (m^3s^{-1})	k_{cp} (s^{-1})	k_e (s^{-1})
0.20	7.11×10^{-7}	1.53×10^{-9}	3.66×10^{-27}	6.43×10^{-3}	2.25×10^{-1}
0.49	~ 0	2.21×10^{-9}	8.61×10^{-27}	9.21×10^{-3}	8.19×10^{-2}
0.73	~ 0	2.06×10^{-9}	3.20×10^{-27}	1.97×10^{-3}	6.66×10^{-2}

5. Conclusions

A simple four-state model reproduced experimental data for the semicontinuous heterophase polymerization of n-butyl methacrylate at several monomer-fed rates. The trajectory of the average radicals per particle (n_e) was inferred, allowing an additional experimental measurement with the aid of the integro-differential method, and the assumption that the reaction behaves as a 0-1 system was validated. With auxiliary functions for the time evolutions of conversion and particle density, an approach to decouple the equation-set was applied, obtaining five parameters, three (k_{cm} , R_{c-1} and k_c) from the particle size evolution and two more (k_{cp} and k_e) from the average radical number evolution. The estimation of the critical-minus-one radical concentration (R_{c-1}) made it possible to definitely disregard the termination in the water phase, proposed initially as an assumption. The rate parameters were of the same order of magnitude compared to the ones reported in the literature. The entry rate coefficient to micelles, when different from zero, was several orders of magnitude smaller than that to particles. It was found that particle formation occurred mainly by homogeneous nucleation, which agrees with recent reports for semicontinuous heterophase polymerization [7]. It was found by the model predictions that particle coagulation occurred, which could assist in further experiments to design conditions to obtain particles with tailor-made-sizes. The results presented in this work provide one step toward the understanding of a complex polymerization process in which many phenomena are

occurring. The model for SHP was capable of describing rather accurately the trends of conversion, particle number density and average particle size, average radicals per particle and number average molar mass along the reaction.

Acknowledgments

Funds for this work, provided by UNAM (PAPIIT IN114212), CONACYT (Grant # CB-2007-82437) and the interchange program between U de G and UNAM, are gratefully acknowledged.

References

- [1] M. G. Pérez-García, L. A. Pérez-Carrillo, E. Mendizábal, J. E. Puig and F. López-Serrano, Modeling the semicontinuous heterophase polymerization for synthesizing poly(n-butyl methacrylate) nanoparticles *Macromol. React. Eng.* DOI: [10.1002/mren.201300104](https://doi.org/10.1002/mren.201300104), in press (2013)
- [2] S. D. and C. Conte de Boor “Elementary Numerical Analysis. An Algorithmic Approach” 3th Edition, McGraw-Hill, New York (1980).
- [3] J. M. Varah, A Spline Squares Method for Numerical Parameter Estimation in Differential Equations, *SIAM J. Sci. Stat. Comput.*, 3, 28-46 (1982).
- [4] F. López-Serrano, J. E. López-Aguilar, E. Mendizábal, J. E. Puig, J. Álvarez, Modeling Assessment of Microemulsion Polymerization, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 5924-5933 (2008).
- [5] F. López-Serrano, J. E. López-Aguilar, E. Mendizábal, J.E. Puig and J. Álvarez, Microemulsion Polymerization Modeling Based on the Experimental Conversion Trend and its Derivative, *Macromol. Symp.* 271, 94-98 (2008).
- [6] R. G. Gilbert. “Emulsion polymerization: A mechanistic approach”. London: Academic Press (1995).
- [7] H. Wang, Q. Pan, G. L. Rempel, Micellar nucleation differential microemulsion polymerization, *Eur. Pol. J.*, 47, 973-9809 (2011).
- [8] A.G., Ramírez, R. G. López, K. Tauer., Studies on Semibatch Microemulsion Polymerization of Butyl Acrylate : Influence of the Potassium Peroxodisulfate Concentration, *Macromolecules*, 37, 2738-2747 (2004).



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

[9] D. J. Lamb., C. M. Fellows, R. G. Gilbert, Radical entry mechanisms in redox-initiated emulsion polymerizations, *Polymer*, 46, 7874-7895 (2005).

Caracterización del poli (3-hexiltiofeno) sintetizado en microondas y por el método sugimoto

C. H. García-Escobar¹, M. E. Nicho-Díaz^{1,*}, J. Escalante-García², I. Linzaga-Elizalde² y P. Altuzar-Coello².

¹ Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas y

² Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM), Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos, México. *e-mail: menicho@uaem.mx.

RESUMEN

La sociedad en su búsqueda por encontrar nuevos materiales, o mejorar las propiedades de los ya conocidos, desarrollan investigación sobre tecnologías de ayuda ambiental [1-4]. Los tópicos en este trabajo describen la contribución a la química verde, así como la implementación de nueva tecnología en los principales parámetros de síntesis. El P3HT fue usado por sus propiedades y por las innumerables aplicaciones en las que puede contribuir este tipo de materiales, algunas de ellas: celdas solares, baterías recargables, ventanas ópticas, celdas a combustibles, etc. [5].

La radiación de microondas como nueva tecnología ha tenido un gran crecimiento, por las ventajas que esta proporciona, y se ha aplicado en síntesis química de poli(3-alquiltiofenos) con

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

Universidad Veracruzana

coolmate [2]. Se realizó la síntesis asistida por microondas a través del método Sugimoto con la finalidad de comparar el tiempo de reacción con y sin radiación, el volumen de solventes, evaluar las propiedades del diclorometano (CH_2Cl_2) como solvente alternativo y compararlo con el método convencional (cloroformo como solvente) [3]. El P3HT se sintetizó variando los tiempos de reacción de 24hrs, 2hrs, 1hr y 0.5hr con y sin radiación de microondas en dos medios de reacción. Se formaron películas delgadas por la técnica de depósito por rotación (spin-coating). Las películas de P3ATs se caracterizaron fisicoquímicamente, se determinó la polidispersidad y se realizaron los cálculos de rendimientos. Finalmente las muestras se caracterizaron por Espectroscopia Infrarroja (FTIR), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis de Ultravioleta-Visible (UV-VIS).

Palabras clave: *Química Verde, polímeros conductores, microondas, politiofenos*

ABSTRACT

Society as a quest to find new materials, or improve the properties of the known, develops research on environmental aid technologies [1-4]. The topics in this paper describes the contribution to green chemistry as well as the implementation of new technology in the main synthesis parameters. The P3HT was used because of its properties and the many applications

that this material offers, some of which are: solar cells, rechargeable batteries, optical windows, to fuel cells, etc. [5].

Microwave radiation as new technology has grown tremendously because of the advantages that this provides, so now we have it applied in chemical synthesis of poly(3-alkylthiophenes) with Coolmate [2]. The synthesis was assisted by microwave by the Sugimoto method in order to compare the reaction time with and without radiation, the volume of solvent, to evaluate the properties of dichloromethane (CH_2Cl_2) as alternative solvent and compared with the conventional method (chloroform as solvent) [3]. P3HT was synthesized by varying the reaction time of 24 hr, 2hr, 1 hr 0.5HR with and without microwave radiation in two reaction solvents. Thin films were obtained by spin-coating technique. P3ATs films were characterized; we determined the polydispersity and yields. Finally the samples were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), Thermal Gravimetric Analysis (TGA) and UV-Visible Analysis (UV-VIS).

Keywords: poly(3-hexylthiophene), conductive polymers, microwave, polythiophenes

INTRODUCCION



En la actualidad el estudio de las reacciones químicas se basan en el desarrollo de nuevos reactivos o la generación de métodos para introducir energía a la reacciones y con ello acelerar su proceso [5]. En el pasado se adquiría energía por medio del fuego, posteriormente se encontraron nuevas fuentes de energía, fue en esta etapa en la se descubre el efecto que produce la radiación de microondas sobre las moléculas que poseen momentos dipolares. Fue aquí cuando la química implemento este tipo de energía a las síntesis, generando una cinética rápida de reacción, productos limpios y la contribución a la química verde con la disminución de reactivos[6].

La síntesis con microondas crea la posibilidad de llevar transformaciones químicas, ya que las microondas pueden transferir energía directamente a las especies reactivas, el llamado "Calentamiento molecular"[7]. Las microondas son ondas electromagnéticas no ionizantes, que no causan cambios en la estructura molecular pero que producen movimiento molecular, por **migración de iones y rotación de dipolos**, que genera fricción por las colisiones moleculares, lo que hace que el material se caliente [6].

Desde su descubrimiento los polímeros conductores han despertado gran interés y un rápido crecimiento en la electrónica de termoplásticos, gracias a que son procesables en solventes comunes, su proceso de síntesis es fácil y sus propiedades ópticas y eléctricas cambian fácilmente [5,8]. Sin embargo la estructura y morfología del polímero se ven grandemente afectadas por el método de síntesis. En este trabajo de investigación se sintetizó poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) por el método oxidativo asistido por microondas a diferentes tiempos de síntesis y usando diferentes solventes. Existen una gran cantidad de técnicas de depósito del polímero por ejemplo: drop-casting, dip-coating, electroquímicas, spin-coating, etc., sin embargo

la que produce películas de mayor calidad, es decir, más homogéneas y delgadas es la de spin-coating (deposito por rotación), por lo que aquí se utilizó dicha técnica. Los materiales sintetizados se caracterizaron por las técnicas de RMN, TGA, FTIR, AFM y UV-vis.

EXPERIMENTACION

Para la síntesis del P3HT en microondas, se destiló el monómero comercial 3-hexiltiofeno (Aldrich) en el kuhel-Rou a una $P=3\text{mmHg}$ a $T=82\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t=1\text{Hr}$. Para llevar a cabo la síntesis se usó un reactor del Microondas método Coolmate, se pesó el FeCl_3 (4.13×10^{-3} moles) (97 % Aldrich) anhidro y se le agregó (3.7×10^{-2} moles) de cloroformo, por otra parte en un matraz se realizó la mezcla número 2 donde se pesó (2.78×10^{-3} moles) del monómero 3-hexiltiofeno antes

destilado y se le agregó (2.5×10^{-2} moles) de cloroformo ambas mezclas se realizan en una atmósfera inerte y se colocan en agitación.

El método Coolmate opera bajo un flujo de enfriamiento (hexano) y un sistema hielo seco/acetona, su temperatura de enfriamiento para el método osciló entre -70°C y -63°C . Posteriormente se coloca el reactor con la mezcla número 1 en el microondas y una vez alcanzada dicha temperatura de enfriamiento se programó el microondas a una temperatura de reacción de 0°C a una potencia de 100 Watts y por un tiempo de radiación de 1hr. Una vez alcanzada la temperatura de reacción se hace pasar la mezcla número 2 a través de una cánula e inicia la obtención de P3HT por oxidación directa. El producto obtenido fue precipitado en metanol filtrado y posteriormente lavado con los siguientes reactivos: metanol, ácido clorhídrico al 10%, acetona, amonía al 10%, EDTA al 1%, y agua. Como producto se obtuvo un precipitado negro el cual se secó a 55°C durante 12 hrs. Finalmente se extrae en cloroformo la parte soluble del polímero.

Se realizó el mismo procedimiento para 4 diferentes tiempos que fueron 0.5hr, 1 hr, 2 hrs y 24hrs obteniendo por cromatografía en placa fina un tiempo optimó de 1hr, debido a que no se observó materia prima sin reaccionar. Una vez obtenido el tiempo óptimo, se realizó el mismo procedimiento de síntesis variando ahora el solvente usando diclorometano. Para la síntesis sin radiación de microondas se realiza el mismo procedimiento sin exponerla a la radiación.

Una vez obtenidos los polímeros se procede a depositar en un sustrato de vidrio Corning cada polímero por la técnica spin-coating a una frecuencia de 4000 RPM; la concentración para el depósito fue de 16 mg de P3HT en un ml de solvente (tolueno), de esta forma obtenemos una película uniforme en estado desdopado cuya coloración es roja y para obtener su estado dopado (o de oxidación) se preparó una solución FeCl_3 (0.3M) en nitrometano y se sumerge la película durante 30 seg., obteniendo una coloración azul.

RESULTADOS Y DISCUSION

**TIEMPO DE
REACCION
2 HR (MICROONDAS)**

**RENDIMIENOS
En CH_2Cl_2
88.12% c/extraction**

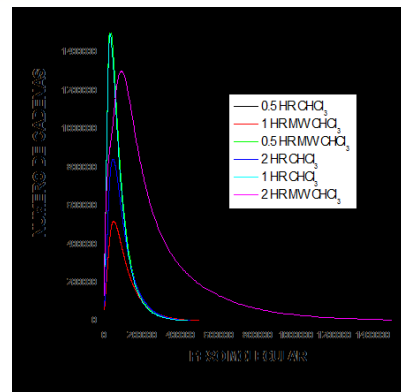
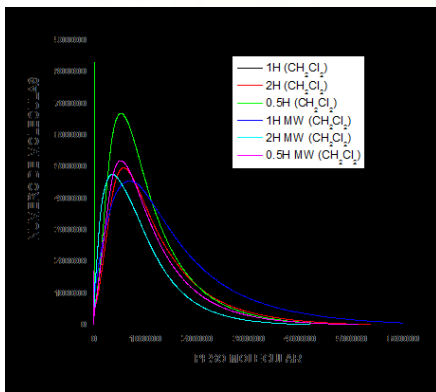
**RENDIMIENOS
En CHCl_3
83.12% c/extraction**



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

1 HR (MICROONDAS)	92.16%	81.14%
0.5 HR (MICROONDAS)	54.35%	50.16 %
2 HR	86.52% c/extraction	82.57% c/extraction
1 HR	84.14%	80.27 %
0.5 HR	48.82%	42.56%
24 HR	86% c/extraction	87.49% c/extraction

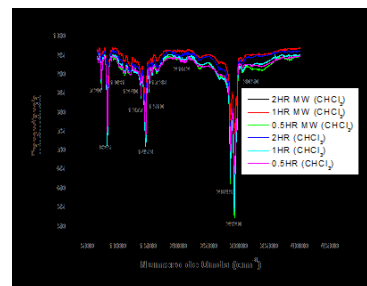
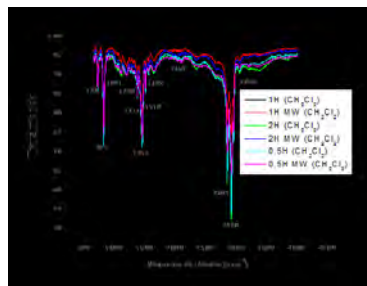
Por otra parte se observó que en todas las síntesis realizadas en diclorometano la MWD (distribución de peso molecular) fue muy homogénea ya que sus polidispersidad son muy regulares, así mismo se observó que el peso molecular en número (M_n) y el peso molecular en peso (M_w) dependen del tiempo de síntesis como se muestra en la siguiente tabla:





TIEMPO DE REACCIÓN	Mn (CH ₂ Cl ₂)	Mw (CH ₂ Cl ₂)	Pd (CH ₂ Cl ₂)	Mn (CHCl ₃)	Mw (CHCl ₃)	Pd (CHCl ₃)
2 HR (MICROONDAS)	31069	92008	2.961	16879	92169	5.461
1 HR (MICROONDAS)	14648	40438	2.761	15395	41206	2.677
0.5 HR (MICROONDAS)	13662	40295	2.948	16896	42509	2.516
2 HR	29454	71163	2.416	20781	55929	2.691
1 HR	29089	65016	2.235	24601	67348	2.738
0.5 HR	17816	40436	2.271	17976	47741	2.655
24 HR	32662	80295	2.458	18960	81348	4.921

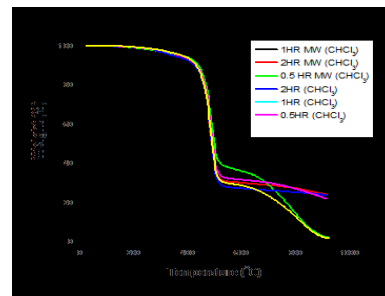
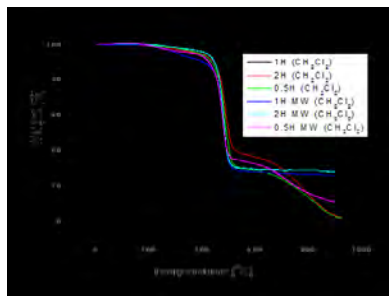
En el análisis FTIR se observan las bandas de cada uno de los polímeros en el mismo orden de magnitud variando poco su intensidad, lo que nos indica que no se generaron subproductos en la reacción de síntesis.



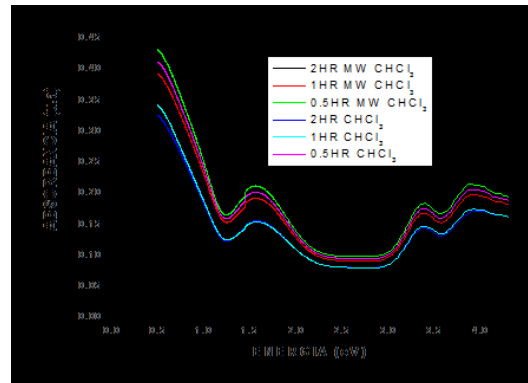
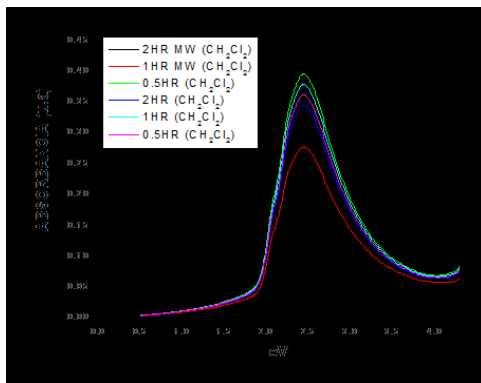


XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

En el análisis termogravimétrico se muestran las caídas de degradación muy estable y similar en cada uno de los polímeros, lo que demuestra que su estabilidad térmica no cambia con el solvente ni con la radiación de microondas.



En los espectros de Uv-Vis en estado desdopado se observaron todos los máximos de la banda $\pi-\pi^*$ a la misma energía 2.45 eV con intensidades un poco variadas. Se observó que al dópar las muestras la banda $\pi-\pi^*$ tiende a desaparecer y aparecen 2 nuevas bandas antes, una a 0.5 y otra a 1.55 eV lo cual nos indica que los bipolarones son los responsables de la conducción en estos materiales, como lo muestran los espectros.



CONCLUSIONES

- La estabilidad térmica y los espectros FTIR de los polímeros obtenidos son similares a los obtenidos a partir de experimentos convencionales.
- Los pesos moleculares fueron similares entre ellos y la polidispersidad fue disminuida al usar diclorometano. En caso de la síntesis con diclorometano el tiempo de radiación en microondas es proporcional al peso molecular.
- El Diclorometano mejoró los rendimientos de síntesis, así como algunas de sus propiedades lo que permite usarlo como solvente alternativo en la síntesis del P3HT.
- En relación a la síntesis realizada sin microondas se determinó que no es necesario un tiempo de reacción de 24 h como se realiza convencionalmente. Se determinó que con un tiempo de reacción de 1hr a 2 hr se obtiene polímeros con propiedades similares.

BIBLIOGRAFIA

1. Tierney, J.P., and P. Lidström, ed. *Microwave Assisted Organic Synthesis*. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2005.
2. M.E. Nicho, C.H.García-Escobar, D.Hernandez-Martinez, I.Linzaga-Elizalde, G.Cardenas-Pliego. *Materials Science and Engineering*: sept-2012 Microwave-assisted synthesis of poly(3-hexilthiophene) via direct oxidation with FeCl₃.
3. Hayes, Brittany, L. *Microwave Synthesis. Chemistry at the Speed of Light*. North Carolina: CEM Publishing, 2002. de la Hoz, A.; Diaz-Ortiz, A.; Moreno, A. *Chem. Soc. Rev.* 2005, 34, 164.
4. Ulrich S. Schubert* *Microwave-Assisted Polymer Synthesis: State-of-the-Art and Future Perspectives* Frank Wiesbrock, Richard Hoogenboom



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

5. *, Martin Heeney, Iain McCulloch Microwave-assisted synthesis of polythiophenes via the Stille coupling Steve Tierney.
6. Sebastian Sinnwell^{A,B} and Helmut Ritter^{A,C} Microwave-Assisted Polymer Synthesis, 24 August 2007.
7. Steve Tierney*, Martin Heeney, Iain McCulloch Microwave-assisted synthesis of polythiophenes via the Stille coupling
8. Richard Hoogenboom, Ulrich S. Schubert, Microwave-Assisted Polymer Synthesis: Recent Developments in a Rapidly Expanding Field of Research.

Caracterización Térmica y electroquímica de un derivado de quitosano sulfonatado

Judith Cardoso¹, Dora Nava¹, Juana Pacheco¹, Ignacio González²

1, Departamento de Física, 2. Departamento de Química, CBI, UAMI.

RESUMEN:

El uso de biomateriales para ser utilizados en baterías de litio ha atraído el interés de muchos grupos de investigación. En este trabajo se presenta la funcionalización del quitosano con 1,3-propanosulfona para generar materiales solubles en agua y caracterizar su conductividad iónica para evaluar su posibilidad de ser usados como polímeros electrolitos- El grado de funcionalización del polímero sulfonatado fue del 95% y su Tg fue de $156 \pm 1^\circ\text{C}$ y su temperatura inicial de descomposición de 200°C . El QS fue amorfo y soluble en agua. Se obtuvo un biopolímero electrolito sólido flexible cuya conductividad es de $3.9 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ para una cantidad limitada de sal de litio. Estos resultados muestran que el QS formulado podría ser utilizado como un polímero electrolito.

1. Introducción:

En la actualidad está creciendo el interés por la producción y utilización de nuevos materiales de fuentes renovables. Los polímeros naturales tienen excelentes características ambientales, como

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

Universidad Veracruzana



la biocompatibilidad, biodegradabilidad y no son tóxicos. En los últimos años, las investigaciones en quitosano [1], que es un poliaminosacárido lineal obtenido de la desacetilación de la quitina, considerado como el segundo polímero natural más abundante en la naturaleza y el componente principal del exoesqueleto de crustáceos e insectos [2]. El quitosano se ha utilizado en varias aplicaciones como droga liberadora sistemas [3], en el tratamiento de lesiones de la piel [4], en la eliminación de metales pesados de aguas residuales [5] y en el tratamiento de efluentes [6].

Para algunas aplicaciones, la temperatura de transición vítrea (T_g) del quitosano está en el intervalo de su descomposición térmica, por lo que la determinación es difícil por las técnicas convencionales [1]. Para modificar estas propiedades se ha recurrido a la funcionalización del quitosano utilizando el grupo amina de su estructura. Así se ha cuaternizado con diferentes agentes alquilantes [7,8], se ha sultonado con 1,3-propanosulfona [9,10] y se ha introducido un grupo zwitteriónico [10]. De los anteriores, el quitosano sultonado (QS) presenta buena solubilidad en agua, es amorfo y tiene buena interacción con sales alcalinas. En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización fisicoquímica, formulación con una sal de litio (LiPF_6) y/o un líquido iónico (LI) y la determinación de la conductividad iónica por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), de un quitosano sultonado para evaluar su posible uso como polímero electrolito para utilizarse en una batería de ion litio.

2. Experimental

2.1 Materiales y métodos. El quitosano comercial (QC) con un grado del 85% de desacetilación y peso molecular medio, la 1,3-propanosulfona (98 %), el LiPF_6 (grado batería). Se utilizaron como plastificantes, glicerol anhidro o el líquido iónico N-metil-N-butil-pirrolidinio bis (trifluoro metanosulfonil) imida ($\text{PYR}_{11}\text{TFSI}$) adquiridos de Aldrich, utilizados sin un tratamiento previo.

2.2 Redesacetilación y sultonación del quitosano. La redesacetilación del quitosano (QDA) se realizó en un matraz de bola de 3 L, con un agitador magnético, se vertieron 20 g de quitosano en 1.66 L de una solución de HCl 0.1M. La mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente hasta disolver el quitosano; posteriormente fueron adicionados 340 mL de HCl concentrado. La mezcla de reacción se calentó a reflujo por 2 h. El producto fue precipitado en etanol, se filtró y se secó a vacío. Para determinar el grado de desacetilación se utilizó el método de titulación conductimétrica de acuerdo a Dos Santos y col. [11]. Se disolvieron 0.2g del producto desacetilado en 40 mL HCl 0.05 molar y se adicionó 100 mL de agua desionizada. Fue titulada con NaOH al 0.15 molar midiendo la conductividad con un Conductronic PC45.

Para la sultonación del quitosano desacetilado se usaron 6g del QDA en 600mL de una solución al 2% de ácido acético y se mantuvo en agitación por un periodo de 2 h a temperatura ambiente.



Una vez disuelto el QDA, se adicionó 1,3-propanosultona en relación molar 1:1.5, a una temperatura de 60 °C con agitación constante y se dejó reaccionar por un periodo de 6h. El producto fue recuperado precipitándolo en acetona, empleando 1 mL de mezcla de reacción por 20 mL de acetona.

2.3 Preparación del polímero Electrolito: Se formularon dos polímeros electrolitos, uno binario: QS y la sal de litio (con relación molar) $[QS]/[LiPF_6] = 1:0.46$ y uno ternario adicionándole el plastificante (glicerol o bien líquido iónico $PYR_{11}TFSI$) con relación molar de $[QS]/[LiPF_6]/[plastificante] = 1:0.46:0.8$. Los polímeros electrolíticos se prepararon, disolviendo por separado el QS, la sal de litio y el plastificante (para el caso de los ternarios) en trifluoroetanol. Después fueron mezclados con agitación hasta que se obtuvo una solución homogénea. Se vertieron en un recipiente de teflón y se dejó evaporar el disolvente lentamente y posteriormente fue secado en un horno a 50 °C durante 24 h.

2.4 Caracterización fisicoquímica de los materiales. El análisis elemental fue utilizado para verificar la estructura química del polímero. El espectro de FTIR se recolectó en un aparato Perkin Elmer 1500 con 2 cm^{-1} de resolución y la muestra fue dispersada y medida en discos de KBr seco. El análisis termogravimétrico se realizó con un PIRYS Perkin Elmer con un flujo de N_2 de 50 mL/min dentro del intervalo de 30 °C a 800 °C. La calorimetría diferencial se llevó en un MDSC2920 fabricado por TA Instruments con una tasa de calentamiento de 10 °C/min con amplitud de $\pm 1.06\text{ °C}$ cada 40 segundos dentro del intervalo de -50 a 200 °C con un flujo de 50 mL/min de N_2 . La temperatura de transición vítrea, T_g , fue obtenida de la segunda o tercera corrida; las muestras fueron previamente calentadas a 100 °C durante 30 minutos para eliminar el agua en la muestra. Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos de un Difractómetro Avanzado (Bruker D-8, utilizando radiación $Cu\ K\alpha$, con un barrido de 2 a 70° de $2\theta = 1^\circ/\text{min}$.

2.5 Determinación de la conductividad iónica por EIS- Para asegurar que las muestras formuladas estuvieran exentas de humedad se secaron toda la noche en un desecador hermético al vacío, utilizando diédrita como agente desecante. Las medidas de impedancia se hicieron con el dispositivo electroquímico de dos electrodos (de placas paralelas) colocado en una caja de guantes con ambiente de argón. La temperatura de la celda fue controlada en un intervalo de temperaturas de 298 - 383K. Los espectros de impedancia tipo Cole-Cole se realizaron en un intervalo de frecuencias de 1.0 MHz a 0.1 Hz, con una amplitud de potencial ac de 50 mV en un Potenciostato / Galvanostato VMP3–Multi de BioLogic acoplado a una PC con un Software con analizador de respuesta de frecuencia (FRA).

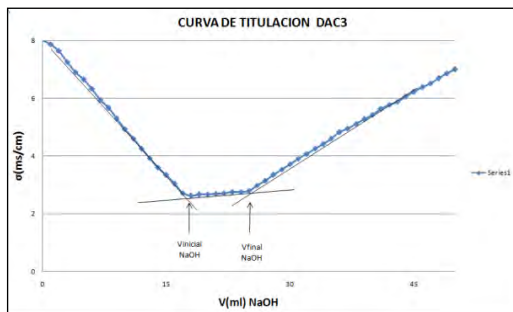
3. Resultados



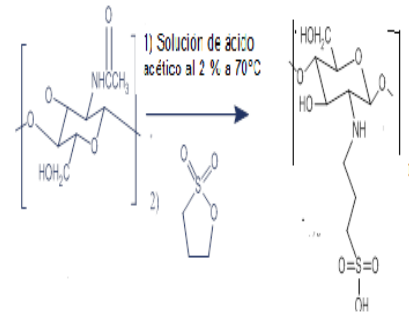
En la Figura 1A se muestra una curva típica de titulación conductimétrica. La ecuación para determinar el porcentaje de desacetilación, X_D , está dada por la siguiente ecuación:

$$X_D = 1000 \frac{\Delta V * C_{NaOH}}{\Delta V * C_{NaOH} * \Delta M + W_{QDA} * m_s}$$

donde $\Delta M = M_{QC} - M_{QDA}$. Sustituyendo M_Q por 203.2 g/mol, M_{QDA} por 161.2 g/mol, el valor de la concentración de la solución de NaOH y datos obtenidos de la gráfica ($\square V = V_f NaOH - V_i NaOH$), el porcentaje de desacetilación de quitosano obtenido mediante este proceso fue del 95%. En la Figura 1B se muestra la reacción de sultonación del quitosano desacetilado con un rendimiento del 80 % y grado de sultonación determinado por análisis elemental del 95 % (ver Tabla I). En la misma tabla se confirma el grado de desacetilación del QC y del QDA. En la Figura 2A se muestra el espectro de FTIR del QS. Las señales más importantes son: a 1170 y 1362 cm^{-1} aparecen las vibraciones en el plano y fuera del plano del grupo $-SO_3$, en 3343 cm^{-1} vibraciones de los grupos $-OH$ asociados a los hidroxilos y al agua, lo que indica que el QS es higroscópico como lo confirma también su termograma (Figura 2B) con un 15% en peso de agua.



A



B

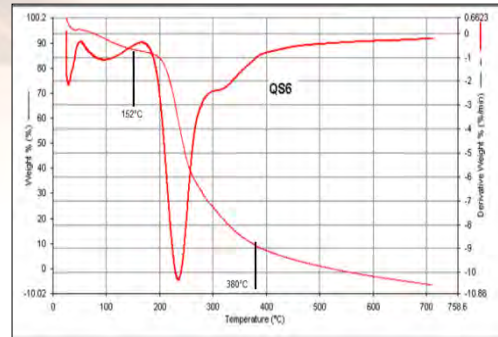
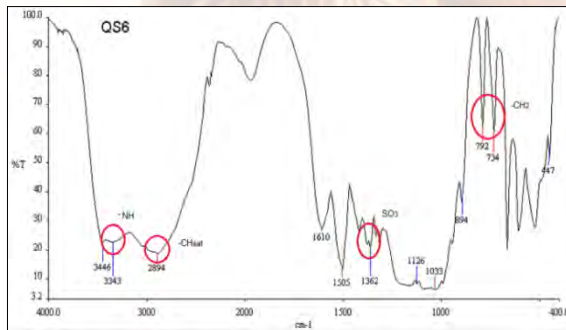
Figura 1.A) Curva de retrotitulación del QDA y B) Reacción de sultonación del QDA

Tabla I. Determinación del grado de funcionalización del QS

Muestra	%C	%H	%N	%S	%C/%	%C/%	molS/mol _N	Modifi
Quitosano	Exp	exp	exp	exp	N	N	exp	cacion



	teor	exp	(%)					
comercial (QC)	39.4	7.49	6.71	---	5.20	5.52	---	80.5
desacetil(QD A)	46.8	6.81	8.35	---	5.20	5.14	---	95
sultonado (QS)	36.9	6.15	4.71	9.07	7.71	7.83	0.948	95



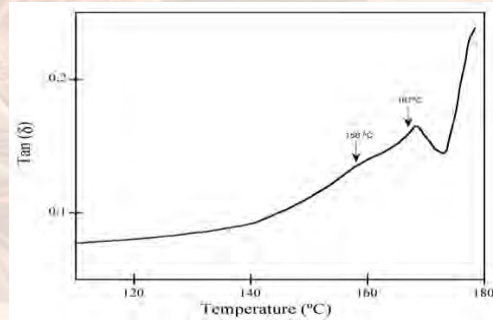
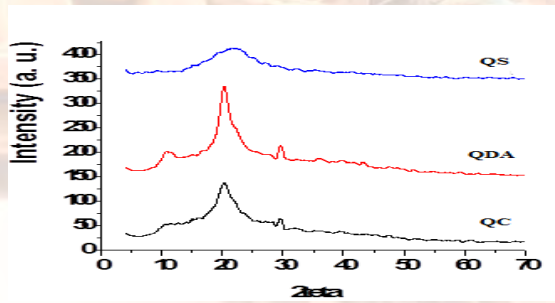
A

B

Figura 2: A) Espectro de FTIR y B) Termograma del QS

3.1 Determinación de la conductividad iónica por EIS.

Para este estudio, el parámetro de mayor interés es la resistencia del Biopolímero electrolito (R_B), que está relacionada con la conductividad $\sigma = L/R_s A$, donde σ es la conductividad, A es el área de los electrodos y L es el espesor de la muestra. El valor de la resistencia se determina con los diagramas tipo Cole-Cole (figura 4B) y a través del ajuste de los datos del circuito equivalente de la figura 4A.

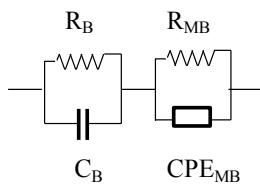


A

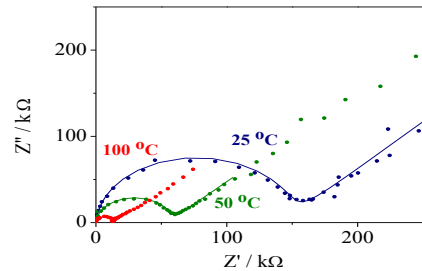
B

Figura 3. A) Difractogramas de XRD para QC, QDA y QS. B) DSC para el biopolímeros QS.

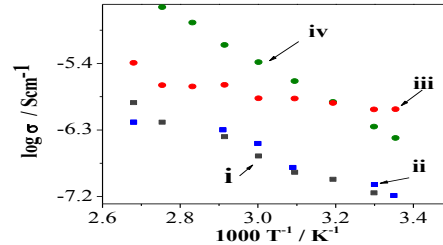
La figura 4C muestra la dependencia de la conductividad (σ) con la temperatura para los diferentes sistemas, notando que el electrolito compuesto con glicerol (QS/LiPF₆/Glicerol) (figura 4C iv) presenta un incremento lineal de σ , indicando una dependencia de tipo Arrhenius. El valor de conductividad obtenido para el biopolímero electrolito QS/LiPF₆/Glicerol es de $3.9 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ superior al valor del quitosano sultonado sin la presencia de LiPF₆ ($7.1 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$). Es importante mencionar que se adicionó una cantidad de sal de litio inferior al porcentaje de funcionalización del quitosano sultonado (95%), por lo que se espera mejorar la conductividad incrementando la concentración de la sal. Se obtuvo un electrolito sólido flexible, lo que permitiría la adherencia y el buen contacto con los electrodos.



A



B



C

Figura 4. A) Circuito equivalente de los biopolímeros electrolitos de este trabajo. B) Diagrama tipo Cole-Cole típico de los biopolímeros electrolito para tres temperaturas 25 °C , 50 °C y 100 °C. C) Conductividades dependientes de la temperatura, para: i) QS, ii) QS / LiPF₆, iii) QS/PYR₁₁TFSI, iv) QS /LiPF₆ / Glicerol.



4. Conclusiones.

La funcionalización con propanosulfona del quitosano fue exitosa con un 95% de funcionalización. La Tg del QS fue de $156 \pm 1^\circ\text{C}$ y su temperatura inicial de descomposición de 200°C . El QS fue amorfo y soluble en agua. Se obtuvo un biopolímero electrolito sólido flexible (QS/LiPF₆/PYR₁₁TFSI) cuya conductividad es de $3.9 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ para una cantidad limitada de sal de litio. Estos resultados muestran que el QS formulado podría ser utilizado como un polímero electrolito.

5. Referencias

1. Kumar, M. N. V. R. React. Funct. Polym. 2000, 46, 1–27.
2. Dodane, V.; Vilivalam, V. D. Pharm. Sci. Technol. Today 1998, 1, 246–253.
3. Liu, G.-Y.; Zhai, Y.-L.; Wang, X.L.; Wang, W.-T.; Carbohydr. Polym. 2008, 74, 862–867.
4. Muzzarelli, R. A. Morganti, P.; Morganti, G.; Palombo, P.; Palombo, M.; Biagini, G.; Mattioli Belmonte, M.; Giantomassi, F.; Orlandi, F.; Muzzarelli, C. Carbohydr. Polym. 2007, 70, 274.
5. Babel, S.; Kurniawan, T. A. J. Hazard. Mater. 2003, 97, 219–243.
6. Chen, R., Wang, G., Chen, C, Ho, H. O. Sheu, M. T. (2006). Biomacromolecules, 7, 1058..
7. C. Brine, P. Sandford, J. Zikakis (Eds.) Adv Chitin and Chitosan, Elsevier, London, 1991.
8. A. Hooper, M. Gauthier and A. Belanger, in Electrochemical Science and Technology of Polymers 2, (R.G. Linford, Ed.) Elsevier Applied Science, London, 1990, p. 375.
9. M. Armand, J.Y. Sanchez, M. Gauthier and Y. Choquette: in: The Electrochemistry of Novel Materials, (J. Lipkowski and P.N. Ross, Eds.) VCH, New York, 1994, p. 65.
10. N.S. Mohamed, R.H.Y. Subban and A.K. Arof, J. Power Sources 56, 153 (1995).
11. Z. M. dos Santos, A. L. P. F. Caroni, M. R. Pereira,. Carbohydrate Research 344 2591,(2009).
12. H.S. Tsai, Yen. Z. Wang, J.J. Lin, Wan-Fu Lien. J. Appl. Polym Sci.,116, 1686–1693 (2010).



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Efecto del pH en la liberación de Acetaminofen desde hidrogeles de Poli(Hidroxietilcelulosa-co-acrilamida)

Rocío Antonio Cruz*¹, Rocío Zumaya Quiñones², Nancy Patricia Díaz Zavala¹, Claudia G. Torres Orozco².

¹Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, División de Estudios de Posgrado e Investigación. Juventino Rosas y Jesús Urueta s/n, Col. Los Mangos, Ciudad Madero, Tamaulipas, México. ²Universidad Politécnica de Altamira, Carretera Tampico-Mante entronque con Libramiento Corredor Industrial Km. 1.5, Altamira, Tamaulipas, México. E-mail: rocio.zumaya@upalt.edu.mx

RESUMEN:

Los hidrogeles son polímeros entrecruzados química o físicamente para formar una red tridimensional [1]. Por su capacidad de hincharse unida a su habilidad para atrapar y ceder principios activos, los hidrogeles han sido ampliamente utilizados en sistemas de liberación controlada de fármacos. En esta investigación se prepararon hidrogeles utilizando acrilamida (AAM) e hidroxietilcelulosa (HEC) con persulfato de potasio (KPS) y ácido clorhídrico (HCl) como iniciadores, entrecruzados con N,N' metilen bisacrilamida (NMBA) y glutaraldehído (GA) respectivamente. La incorporación del acetaminofen se realizó introduciendo el gel en soluciones concentradas de fármaco[2]. Posteriormente se determinó la cantidad del principio activo cedido por el hidrogel en función del tiempo mediante Espectroscopia Ultravioleta (UV-vis). La liberación se realizó en diferentes medios (pH 2, 4 y 6.3) a temperatura constante. (37°C). Se observó que los hidrogeles liberan una mayor cantidad de acetaminofen conforme se aumenta el pH del medio. La película con 90/10 (HEC/PAAM) libera hasta 50 mg de acetaminofen por cada gramo de polímero.

1.Introducción

En la actualidad las técnicas convencionales utilizadas para la administración de fármacos proporcionan, frecuentemente, un control muy pobre de las concentraciones de dichas sustancias en plasma, ya que dan lugar a variaciones en la concentración de producto bioactivo una vez aplicada una dosis determinada [3]. De esta manera, los sistemas convencionales de dosificación pueden dar lugar a periodos de ineficacia o de toxicidad. Estos inconvenientes han exigido el desarrollo de nuevas técnicas de administración de compuestos bioactivos, encaminados a conseguir que con una única dosis la concentración de fármaco en el organismo se mantenga



fuera de los límites de ineficacia y toxicidad [4]. En las últimas décadas los hidrogeles han sido sujetos de muchos trabajos de investigación ya que tienen una gran variedad de aplicaciones, una de ellas, la liberación controlada de fármacos. Para esta investigación se sintetizaron geles a partir de Hidroxietilcelulosa (HEC) y poliacrilamida (PAAm) y se cargaron por hinchamiento con acetaminofen. La liberación fue monitoreada hasta que fue constante.

2. Experimental

2.1 Síntesis de los hidrogeles de HEC/PAAm

La síntesis de los hidrogeles de HEC/PAAm se realizó a 80 °C y agitación constante, polimerizando la AAm por radicales libres y usando persulfato de potasio como iniciador, glutaraldehído como entrecruzante para la HEC y N,N metilén bis acrilamida para AAm. El catalizador para esta reacción fue HCl. La mezcla se dejó reaccionar por 2 horas. Transcurrido el tiempo de reacción se colocó en una placa de plástico y se dejó reposar de 2 a 3 días (gelificación). Posteriormente, los hidrogeles se llevaron a peso constante a una temperatura de 50°C [5]. Se procedió a caracterizar los hidrogeles mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

2.2 Carga y liberación de acetaminofen desde los geles de HEC/PAAm

Las películas se cargaron introduciéndolas en una disolución acuosa del fármaco con una concentración de 5 mg/mL de acetaminofen, en ausencia de luz durante 48 hrs. Transcurrido este tiempo las películas se retiraron de la disolución, se les quitó el exceso con papel filtro y se colocaron en un secador de geles SGD 2000 Thermo Savant a 46 °C durante 48 horas después de este tiempo las películas cargadas con el fármaco estuvieron listas para la liberación. Todos los experimentos de liberación se llevaron a cabo a 37 °C en un recipiente termostatzado con 30 mL de tampón bajo agitación constante. Para medir la liberación de los fármacos se utilizó un Espectrofotómetro UV-vis Cintra 303 adaptado con un suplemento de celda termostatzada con efecto Peltier. La longitud de onda que se utilizó fue de 254 nm. Las lecturas de las absorbancias se registraron cada 5 minutos hasta que la liberación es constante. La liberación de acetaminofen fue realizada a 3 valores de pH que fueron 2, 4 y 6.3. Para estos medios se utilizaron soluciones tampón de fosfatos con pH 2 y pH 4, para el experimento con pH 6.3 se utilizó agua destilada.

3. Resultados y discusión

Las películas obtenidas presentaban transparencia y flexibilidad. Para estas películas se determinó la cantidad de fármaco en mg. por cada g de polímero, En la figura 1 se puede observar que existe una mayor cantidad de acetaminofen liberado conforme se aumenta el pH del



medio, es decir, cuando el medio se vuelve más básico. La película 90/10 HEC/PAAm libera hasta 50 mg. de acetaminofen por cada gramo de polímero.

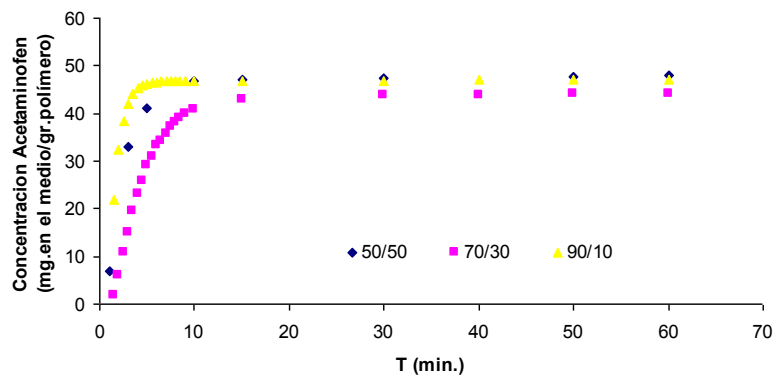


Figura 1. Concentraciones de acetaminofen liberadas en un medio pH 6.3 desde películas de HEC/PAAm con 0.5 % de entrecruzantes

En las figuras 2 y 3 se observa también que la liberación de este fármaco es muy rápida, ya que a los 15 minutos comienza a estabilizarse, y en una hora la liberación ha terminado.

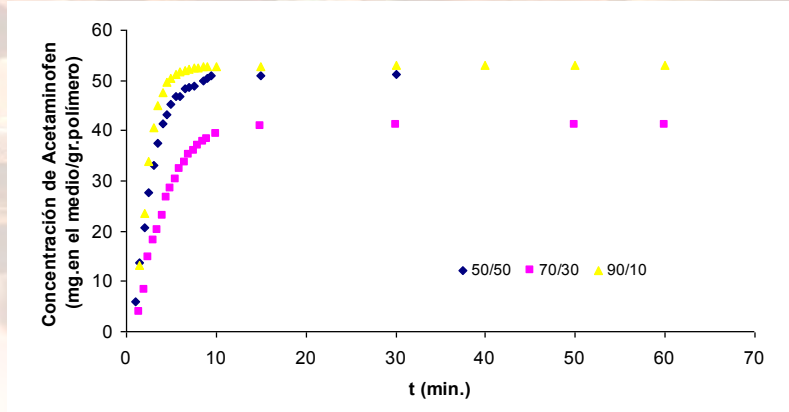


Figura 2. Concentraciones de acetaminofen liberadas en un medio pH 4 desde películas de HEC/PAAm con 0.5 % de entrecruzantes.

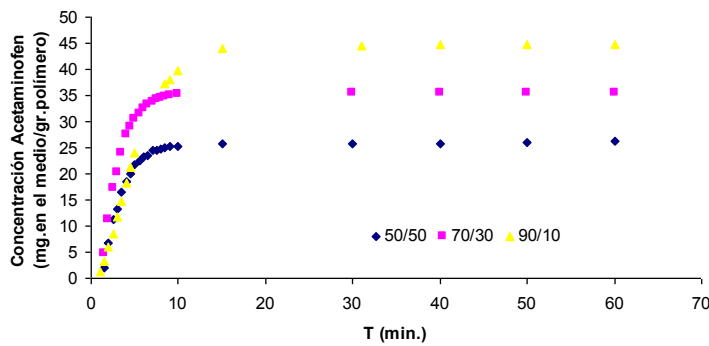




Figura 3. Concentraciones de acetaminofen liberadas en un medio pH 2 desde películas de HEC/PAAm con 0.5 % de entrecruzantes.

En la figura 4 se muestran los espectros IR de los xerogeles de HEC/PAAm con una concentración de 0.5 % de entrecruzantes. A 2923 cm^{-1} aparece un estiramiento de un C-H y a 1455 cm^{-1} una flexión del mismo grupo, estos picos son característicos de la HEC. Se puede observar también a 3363 una banda ancha provocada por un movimiento de vibración de un -OH sin sustituir de la HEC, trasladado con una vibración simétrica a 3200 cm^{-1} provocada por un -NH. A 2888 cm^{-1} vemos también una banda de débil intensidad originada por un estiramiento de un C-O. A 1656 cm^{-1} aparece una tensión de un grupo carbonilo de la PAAm. A 1064 cm^{-1} aparece un estiramiento del grupo éter -C-O-C del derivado de celulosa.

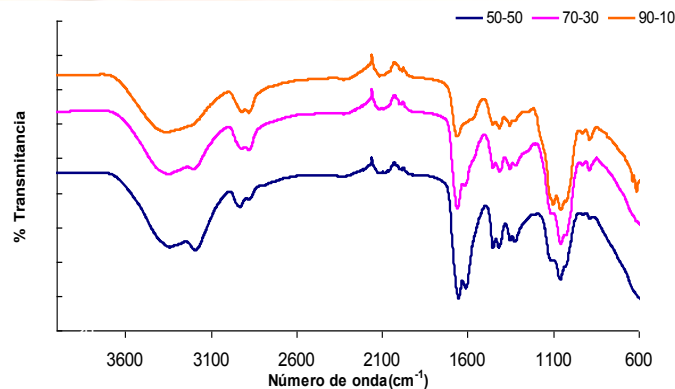


Figura 4. Espectro IR de los hidrogeles de Poli(hidroxiethylcelulosa-co-acrilamida) a 0.5 % de agentes entrecruzantes

Conclusiones

Es posible realizar la síntesis de materiales liberadores de fármacos a partir de Hidroxiethylcelulosa y Poli(acrilamida) sensibles al pH del medio. Con el análisis FTIR es posible observar en las redes los principales grupos funcionales de cada uno de los polímeros,



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

comprobando la presencia de estos en la red. La liberación de acetaminofen es muy rápida, aproximadamente en una hora se lleva a cabo, esto se debe a que los espacios libres en la red al hincharse en el medio son mayores llegando a liberar hasta 50 mg. de fármaco por cada gr. de polímero.

6. Referencias

- [1] Pedley, D.G., Skelley, P.J., Tighe, B.J.; “Hydrogels in Biomedical Applications”, Br. Polym 12, 99 (1980).
- [2] Korsmeyer, R.W., Peppas N.A.; Journal Controlled Release, 1, 89 (1984).
- [3] Vert, 1986 Vert, M.; CRC Crit. Rev. Ther. Drug Carrier Syst.; 2: 291(1986).
- [4] Langer, R.S., Peppas, N.A.; “Byomaterials”, p.201 (1981).
- [5] Park J.S., Park J.W., E. Ruckenstein, “Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/Mc blend hydrogels”, Polymer 4271-4273 (2000).

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

Universidad Veracruzana



Obtención de andamios de poli(ácido láctico) utilizando el método de electrohilado

H. Lobato-Aguilar, W. Herrera-Kao, F. Hernández-Sánchez, J.V. Cauich-Rodríguez, J.M. Cervantes-Uc

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Unidad de Materiales., C. 43 No. 130, Col. Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200, Mérida, Yucatán, México

Resumen

El electrohilado es un proceso que ha sido ampliamente utilizado en la elaboración de andamios poliméricos para ingeniería de tejidos debido a que permite obtener un material con un área superficial grande, una alta porosidad y una estructura de poros interconectados que permite la adhesión y crecimiento celular. En este trabajo se obtuvieron andamios utilizando soluciones de poli(ácido láctico), PLA, al 6% en una mezcla de diclorometano/dimetilformamida en proporción 70/30 y una velocidad de flujo de 3 ml/h. Dos parámetros fueron estudiados: la distancia entre la aguja y el colector, y el voltaje. Los materiales obtenidos mostraron fibras al azar, uniformemente distribuidas, con diámetros entre 200 y 910 nm. Se observó que un aumento en el voltaje disminuye el diámetro de las fibras obtenidas; además se encontró que un aumento en la distancia entre la aguja y el colector produce una disminución en el diámetro de las mismas.

Introducción

El electrohilado es una técnica para la elaboración de micro- y nanofibras a través de la acción de fuerzas electrostáticas. Este proceso puede ser aplicado a polímeros fundidos o en solución; cuando el electrohilado se realiza en fundido se requiere refrigeración en el chorro polimérico (esta técnica es atractiva para aplicaciones en las que la acumulación de disolvente o toxicidad es crítica), mientras que cuando se hace en solución, éste se basa únicamente en la evaporación del disolvente para producir fibras (es importante señalar que se debe evitar que el disolvente utilizado se acumule ya que esto puede afectar la calidad de la fibra obtenida) [1,2]. Hoy día, la elaboración de andamios mediante el proceso de electrohilado ha cobrado un auge considerable, siendo esto plenamente demostrable por el aumento en el número de publicaciones científicas realizadas en este campo. Lo anterior es debido a las ventajas que ofrece esta técnica para producir fibras con diámetros que van desde el orden de nanómetros hasta micrómetros, grandes áreas superficiales, facilidad de funcionalización para diversos fines, propiedades mecánicas atractivas y simplicidad del proceso. Por otro lado, la posibilidad de producir materiales a gran escala, combinado con la simplicidad del proceso, hace que esta técnica sea atractiva para aplicaciones en muchos campos de especialidad [3,4]. En los últimos años, el uso de nanofibras producidas por electrohilado para producir andamios para aplicaciones biomédicas ha atraído un gran interés. Así, los andamios de nanofibras han demostrado ser sustratos adecuados para la



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

ingeniería de tejidos, inmovilización de enzimas y catálisis, apósitos para heridas, vasos sanguíneos artificiales, dispositivos para la liberación controlada de fármacos, etc., [5]. Una amplia variedad de polímeros biodegradables y biocompatibles han sido investigados para fabricar membranas nanofibras o andamios incluyendo polímeros sintéticos tales como el poli(ácido láctico), el poli(ácido glicólico) y sus copolímeros, poli(caprolactona), poli(etilen-covinil alcohol) y polímeros naturales como el colágeno, proteínas y fibrinógeno [6]. Ante esta perspectiva en este trabajo se pretende obtener andamios de poli(ácido láctico), PLA para su potencial uso en ingeniería de tejidos del sistema nervioso.

Materiales y métodos

En este trabajo se usó poli(ácido láctico) obtenido de INGENIO 2002D. N,N-Dimetilformamida (DMF) y diclorometano (DCM), grado reactivo (ACS) de Sigma-Aldrich fueron usados para preparar la solución. El PLA fue caracterizado, antes de la preparación de los andamios, mediante pruebas de solubilidad utilizando diferentes disolventes como la N,N-dimetil formamida (DMF), el tetrahydrofurano (THF) y el diclorometano (DCM), o bien mezclas de ellos. Se realizaron cinco pruebas, las primeras tres utilizando cada disolvente por separado y dos más en las que se realizaron mezclas de diclorometano (DCM)/N,N-dimetil formamida (DMF) y, diclorometano (DCM)/tetrahydrofurano (THF) en una proporción 30/70 v/v. La determinación del peso molecular promedio en número (M_n), en peso (M_w) y el índice de polidispersidad (M_w/M_n) del PLA se llevaron a cabo en un Cromatógrafo Perkin-Elmer equipado con una bomba isocrática Serie 250 y un detector de índice de refracción Serie 200. Las muestra se eluyeron a través de tres columnas de poliestireno-divinilbenceno PL-gel™ conectadas en serie de 500, 104 y 105 nm de tamaño de poro obtenidas de Polymer Laboratories. Los ensayos se realizaron a una temperatura de 70°C, y como fase móvil se utilizó N,N-dimetilformamida (DMF) con 0.1% de LiBr, a flujo de 0.3 ml/min. Para construir la curva de calibración se utilizaron estándares de poli(metacrilato de metilo) de peso molecular entre 10,300 y 480,000 Daltons. Las transiciones térmicas del PLA como la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de cristalización (T_c) fueron determinadas en un Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC-7 de Perkin Elmer, utilizándose un intervalo de temperaturas de 0 a 200 °C, con una rampa de calentamiento de 5°C/min en atmósfera de nitrógeno. La estabilidad térmica del polímero fue determinada en una balanza termogravimétrica, TGA-7 de Perkin Elmer, en un intervalo de temperatura de 40 a 600°C a 10°C/min en atmosfera inerte. El polímero también fue caracterizado por espectroscopia infrarroja (FTIR) usando un equipo marca Nicolet modelo Protégé 460, en un intervalo de número de onda comprendido entre 4000 y 400 cm^{-1} a través de la preparación de pastillas obtenidas del mezclado de la muestra polimérica con KBr grado espectro.

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

Universidad Veracruzana



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Para estudiar el efecto que tienen las variables analizadas en este estudio (voltaje y, distancia entre la aguja y el colector) sobre la morfología de los andamios, se utilizaron tres voltajes diferentes 25, 30 y 32 kV, así como cuatro diferentes distancias entre la aguja y el colector: 10, 15, 19 y 21 cm. Las soluciones poliméricas para este estudio fueron preparadas disolviendo el PLA en una mezcla de DCM/DMF (70/30 v/v), de tal manera que la concentración final del polímero en la solución fuera del 6%. Este valor fue elegido con base en experimentos preliminares. El proceso de electrohilado se realizó en un equipo Nabond a temperatura ambiente y una humedad relativa de menos del 40% debido a que valores superiores no permitían un adecuado desempeño del equipo. La velocidad de flujo para estos experimentos fue establecida en 3 ml/h. Las características morfológicas de los andamios obtenidos fueron monitoreadas a través de microscopía electrónica de barrido utilizando un Microscopio JEOL JSM 6360 LV.

Resultados y discusiones

En las pruebas de solubilidad del poli(ácido láctico), PLA, se utilizaron N,N-dimetil formamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), diclorometano (DCM), así como combinaciones de éstos. Se pudo observar que tanto la DMF como el THF no lograron solubilizar por completo al PLA, aunque cuando éstos disolventes se encontraban formando mezclas con el diclorometano (DCM) en una proporción 70/30, si fueron capaces de disolver este polímero por completo. Conviene señalar que el DCM fue el disolvente que se evaporó con más rapidez y que la mezcla de éste con DMF presentó la menor tendencia a evaporarse; lo anterior es importante ya que la volatilidad de un disolvente o mezcla de éstos influye de manera significativa en la morfología de los andamios que se obtienen mediante la técnica de electrospinning. Los resultados obtenidos por Cromatografía de Permeación de Gel (GPC) para el PLA fueron los siguientes: peso molecular promedio en peso (Mw) de 245,260 g/mol; peso molecular promedio en número (Mn) de 170,000 g/mol y un índice de polidispersidad (Mw/Mn) de 1.4426.

En la Figura 1a se muestra el termograma de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) del PLA utilizado en este estudio. Es clara la presencia de tres tipos diferentes de transiciones; la que aparece a menor temperatura (a 54°C aproximadamente) corresponde a la temperatura de transición vítrea (Tg) del polímero; un pico exotérmico a 101°C también fue detectado y corresponde a la temperatura de cristalización (Tc) del PLA. Por último un pico endotérmico a 164°C, asociado con la temperatura de fusión de los cristales del polímero fue observado.

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

Universidad Veracruzana



Conviene señalar que esta última transición presenta un hombro a menor temperatura (157°C) el cual puede ser atribuido a la fusión de estructuras cristalinas en el PLA, diferentes a las que funden a 164°C.

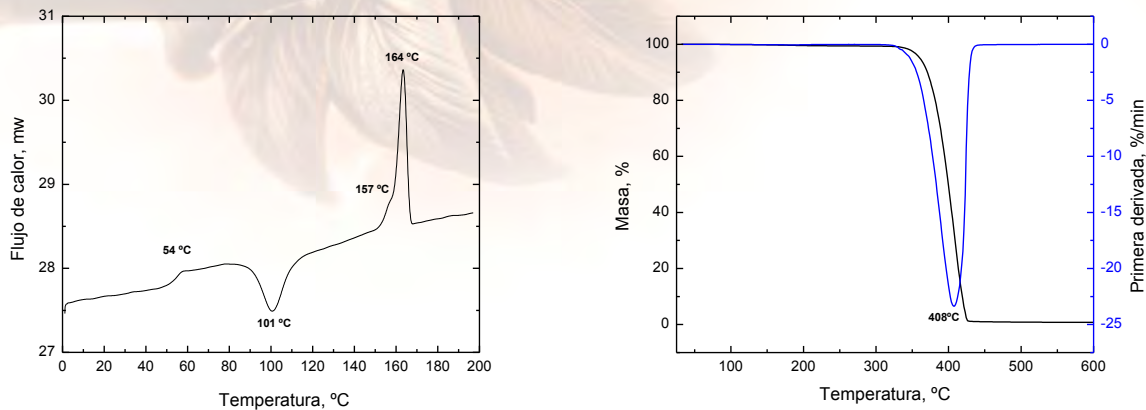


Figura 1. Termogramas de DSC (a) y de TGA (b) del PLA.

Los termogramas obtenidos para el PLA durante las pruebas de TGA se muestran en la Figura 1b. Es evidente que este polímero exhibió una sola pérdida de masa la cual estuvo localizada en 408°C. Este resultado concuerda con lo reportado por otros autores que han estudiado la degradación térmica del PLA y que han reportado solo una pérdida de masa [7-9]. La descomposición térmica de este polímero produce principalmente acetaldehído y monómero de lactida, y en menor proporción tanto dióxido como monóxido de carbono [9-10], aunque también se ha reportado la emisión de ácido acrílico y oligómeros de éste, durante la descomposición térmica de este biopolímero [11].

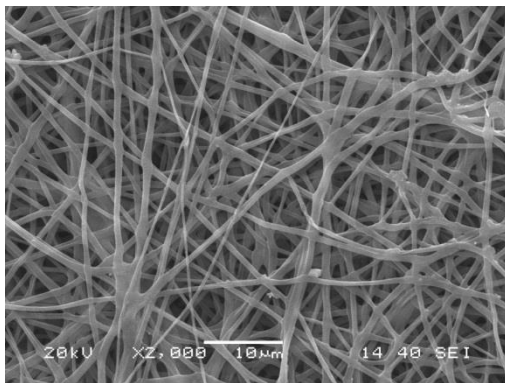
El espectro de FTIR del poli(ácido láctico) mostró una banda intensa a 1749 cm^{-1} correspondiente a la vibración de estiramiento del grupo carbonilo proveniente del enlace éster de la unidad repetitiva. El estiramiento C-O del grupo éster se observó a 1188, 1132, y 1093 cm^{-1} . Las bandas a 2997 cm^{-1} and 2947 cm^{-1} fueron asignadas a las vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C-H de los grupos metilos, mientras que la vibración a flexión de este grupo fue observado a 1454 cm^{-1} . La banda a 2952 cm^{-1} fue atribuido a la vibración de los grupos -CH- de la cadena principal del PLA y sus vibraciones simétricas y asimétricas de este enlace aparecieron a 1384 cm^{-1} and 1363 cm^{-1} .



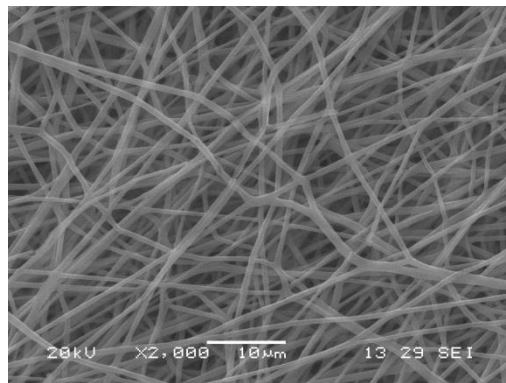
XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Las micrografías de SEM de los andamios obtenidos por el proceso de electrohilado se muestran en las Figuras 2 y 3. En la Figura 2 se puede ver el efecto de la distancia entre la aguja y el colector sobre la morfología de los andamios obtenidos, manteniendo constante un voltaje de 25

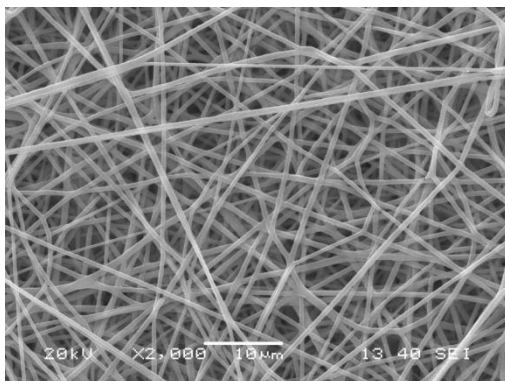
kV. En contraste, en la Figura 3 se aprecia el efecto del voltaje sobre la morfología, pero manteniendo constante la distancia entre la aguja y el colector en 15 cm. Como se puede apreciar en la figura 2, un incremento en la distancia genera nanofibras de un menor diámetro y de un mejor aspecto, ya que distancia cortas favorece la obtención de fibras aplanadas. También se puede observar que a distancias muy grandes (21 cm) la homogeneidad de éstas se ve reducida.



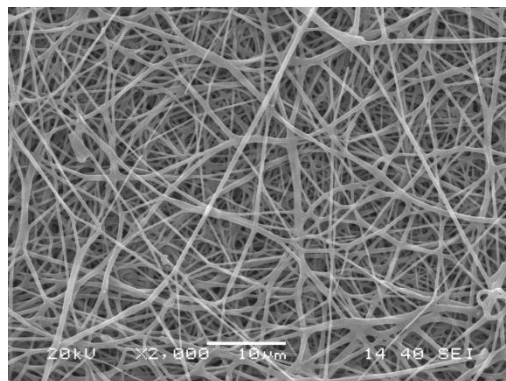
(a)



(b)



(c)



(d)

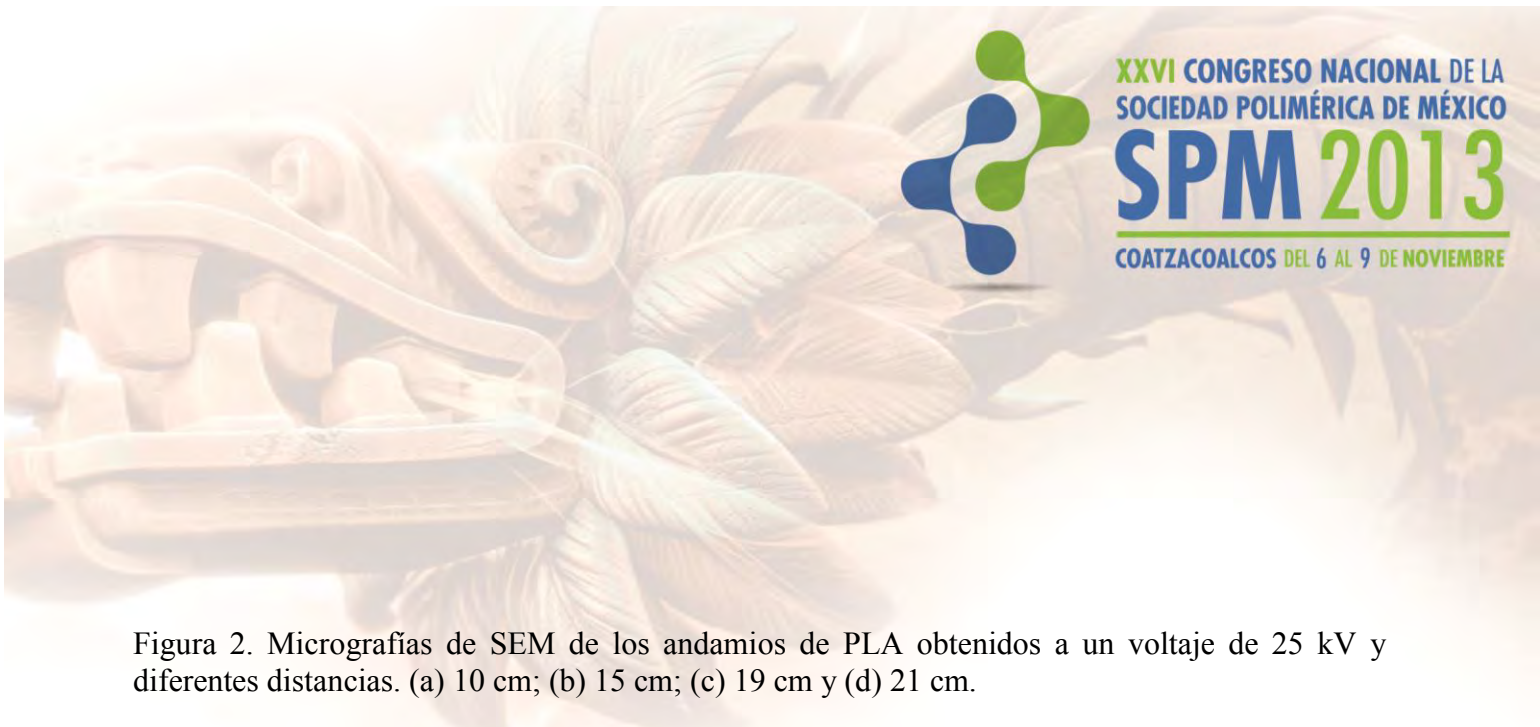


Figura 2. Micrografías de SEM de los andamios de PLA obtenidos a un voltaje de 25 kV y diferentes distancias. (a) 10 cm; (b) 15 cm; (c) 19 cm y (d) 21 cm.

Por su parte, la Figura 3 muestra que un mayor voltaje también disminuye el diámetro de las nanofibras obtenidas en el andamio, aunque voltajes muy altos (32 kV) tiende a producir fibras rotas.

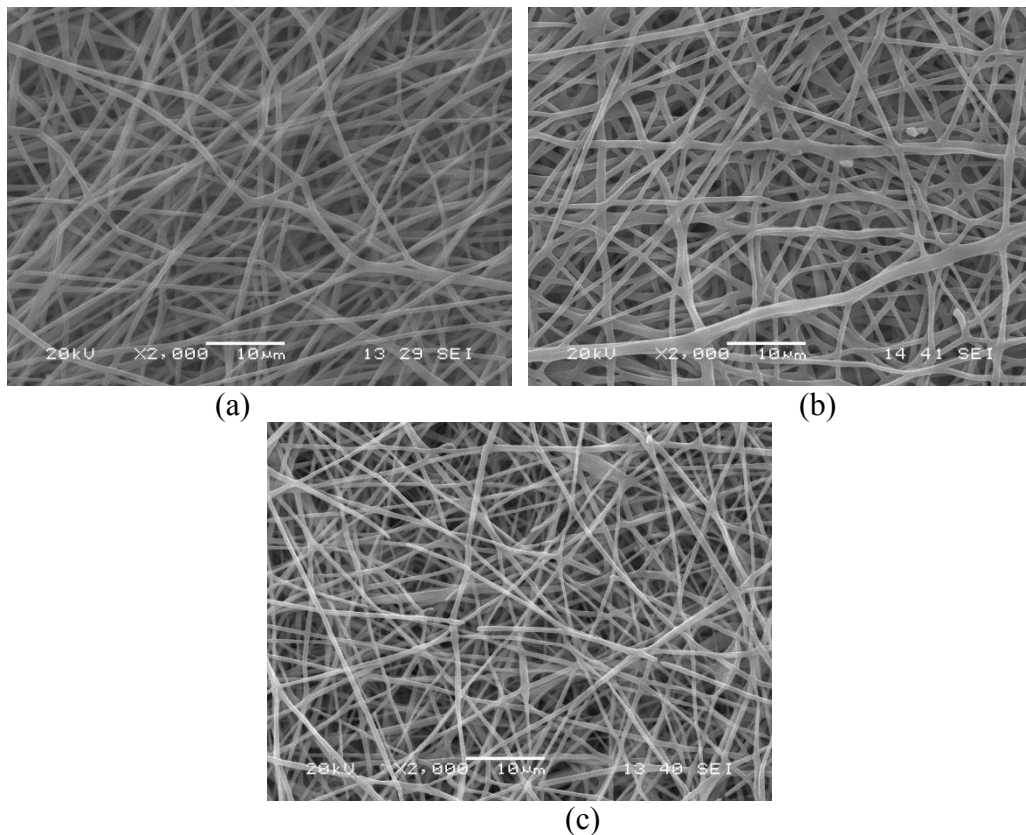




Figura 3. Micrografías de SEM de los andamios de PLA obtenidos a una distancia de 15 cm y diferentes voltajes. (a) 25 kV; (b) 30 kV; (c) 32 kV.

Conclusión

La caracterización del PLA utilizado en este estudio demostró que es un polímero semicristalino con un punto de fusión de 164°C, un Mw de 245,000 g/mol y una temperatura de descomposición de 408°C. Las pruebas de electrohilado mostraron que, tanto un aumento en el voltaje, como en la distancia entre la aguja y el colector, disminuyen el diámetro de las nanofibras obtenidas. También se observó que si éstos parámetros son llevados a valores muy altos se puede producir rotura de fibras y pérdida en la homogeneidad de las mismas, respectivamente.

Referencias

1. Paul D. Dalton, Dirk Grafahrend, Kristina Klinkhammer, Doris Klee, Martin Möller, *Polymer*, (2007), 48 6823-6833.
2. Huajun Zhou, Thomas B. Green, Yong Lak Joo, *Polymer*, (2006), 47, 7497-7505.
3. Seema Agarwal, Joachim H. Wendorff, Andreas Greiner, *Polymer*, (2008), 49, 5603–5621.
4. Andreas Greiner and Joachim H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2007), 46, 5670 – 5703.
5. Dehai Liang, Benjamin S. Hsiao, Benjamin Chu, *Advanced Drug Delivery Reviews*, (2007), 59, 1392–1412.
6. Xinhua Zonga, Harold Bienc, Chiung-Yin Chungc, Lihong Yinc, Dufei Fangb, Benjamin S. Hsioa, Benjamin Chua, Emilia Entcheva, *Biomaterials*, (2005), 26, 5330–5338.
7. N. Grassie; E.J. Murray. *Polymer Degradation and Stability*, (1984), 6, 47-61.
8. S. Li; J. He; P. H. Yu; M.K. Cheung. *Journal of Applied Polymer Science*, (2003), 89, 1530-1336.



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

9. Y. Aoyagi; K. Yamashita; Y. Doi. *Polymer Degradation and Stability*, (2002), 76, 53-59.
10. C. Vogel; H. W. Siester. *Macromoleculcular Symposia*, (2008), 265, 183-194.
11. F.D. Kopinke; M. Remmeler; K. Mackenzie; M. Möder; O. Wachsen. *Polymer degradation and stability*, (1996), 53, 329-342.

Síntesis enzimática y propiedades térmicas de copolímeros de lactonas producidos vía polimerización por apertura de anillo

W.Herrera-Kao¹; T.E. Lara-Ceniceros²; M.J. Aguilar-Vega¹

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, C. 130 No.43, Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados-Unidad Monterrey, Av. Alianza norte, #202, PIIT, Carretera Monterrey-Aeropuerto Km 10, Apodaca Nuevo León.

En los últimos años la síntesis de plásticos biodegradables a partir de materiales naturales, ha sido uno de los grandes retos en diferentes sectores: industrial, agrícola y de materiales para servicios varios. Ante esta perspectiva, la síntesis enzimática de polimerización por apertura de anillo es una técnica alternativa muy prometedora debido a que usa procesos benignos ambientalmente, además, resulta ser un método efectivo para el diseño y la síntesis de materiales poliméricos ambientalmente aceptables. En este trabajo se sintetizaron copolímero a partir de la ϵ -caprolactona, ϵ -CL, y el pentadecanolido, PDCL utilizando como catalizador una lipasa tipo B de *Cándida antártica* (CALB) inmovilizada sobre una resina acrílica macroporosa, y que tiene por nombre comercial (Novosyme 435), N435. Los copolímero obtenidos presentan pesos moleculares de 40,000 y 41,000 g/mol para 75% y 50% molar de ϵ -CL y 31, 000 g/mol para el 25% molar de ϵ -CL, con un índice de polidispersidad de 1.2 para la parte soluble. Evidencias de

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™

PEMEX
PETROQUIMICA

CICY

CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

CIOA

COPESA



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

Universidad Veracruzana



FTIR mostraron la correcta síntesis y obtención de los copolímeros, mostrando una absorción muy intensa a 1733 cm^{-1} perteneciente a las vibraciones de estiramiento de -C=O del grupo carbonilo del enlace éster formado. Por otro lado copolímeros con 75 y 25% molar de \square -CL muestran una sola T_m a 60 y 70°C respectivamente mientras que un 50% molar muestra dos T_m 's a 60 y 71°C . Todos presentan una temperatura de degradación por encima de 300°C .

Introducción

En los últimos años la síntesis catalizada por enzimas, en particular la polimerización por apertura de anillo ha ido ganando atención. Recientemente, se ha encontrado que la polimerización catalizada por enzimas produce polímeros altamente biodegradables que son difíciles de sintetizar por métodos de polimerización convencionales [1-3]. La naturaleza biodegradable de estos polímeros es importante desde el punto de vista ambiental (hay reducción de desechos plásticos), además de que ellos pueden ser usados en aplicaciones biomédicas para producir hilos de sutura, piel artificial, prótesis para fijación de huesos y otros [4]. Sin embargo, ellos presentan varias deficiencias para su uso comercial entre las que se encuentran, el costo relativamente alto de producción comparada con otros polímeros biodegradables, la alta fragilidad para su uso a temperatura ambiente y la fácil degradabilidad térmica por arriba de su


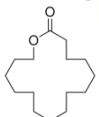
punto de fusión. Para reducir la fragilidad, se han sintetizado varios copolímeros con diferentes tipos de unidades de poliésteres alifáticos como por ejemplo el poli(hidroxitirato-co-hidroxicaprolactato), PHBV, sintetizado por bacterias. Por otro lado, se ha reportado la síntesis de poli(12-hidroxidodecanoato-co-hidroxiesterato), poli(\square -pentadecanolactona-co-trimetileno carbonato), Poli((R)-3-hidroxitirato-co- \square -caprolactona) y otros mediante polimerización por apertura de anillo catalizados por lipasas. Sin embargo, solo algunos de estos copolímeros han demostrado tener buenas propiedades termoplásticas [5-8]. Ceccorulli *et al* Kumar *et al* han reportado la obtención de copolímeros de \square -caprolactona (\square -CL), y \square -pentadecanolactona (PDL) con pesos moleculares de $20,000\text{ g/mol}$ usando una lipasa comercial inmovilizada de *Candida antarctica* cuyo nombre comercial es Novozyme 435, (N435) a diferentes tiempos de polimerización. Ante esta perspectiva, en este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de copolímeros de \square -caprolactona (\square -CL), y un pentadecanolido (PDL) a diferentes concentraciones.

Materiales y Métodos



La ϵ -caprolactona (ϵ -CL) y el pentadecanolido (PDL) utilizados en este trabajo fueron obtenidos de Aldrich Chemical y fueron utilizados sin purificación alguna. En la Tabla 1 se muestran los monómeros utilizados y sus propiedades. La lipasa del tipo B (CALB) de *Candida antarctica* inmovilizada sobre una resina acrílica (Novozyme 435, N435) fue obtenida de Aldrich Chemical y fue usada tal como se recibió. Tolueno grado HPLC, Cloroformo deuterado, cloroformo grado reactivo y metano al 98% fueron también obtenidos de Aldrich.

Tabla 1. Propiedades físicas de los monómeros

Estructura	Nombre	Código	Estado físico	Peso molecular (g/mol)	Pureza (%)
	ϵ -Caprolactona	ϵ -CL	Líquido	114.4	97
	Pentadecanolido	PDCL	Sólido	240.38	98

La síntesis de los copolímeros se realizó de la siguiente manera: la N435 en forma de esferas fue colocada en un matraz de 25 ml (10% en peso con respecto al peso del monómero) y secada por toda la noche. Después de secada fue removida de la estufa y se adicionó el PDCL; el paso

siguiente fue sellar el matraz en atmósfera de nitrógeno con una septa. Posteriormente, 5.02 g de tolueno fueron adicionados mediante una jeringa y el sistema se mantuvo en agitación. El matraz fue calentado en un baño de aceite a 70°C y la ϵ -CL se adicionó al sistema. 24 h después se obtuvo una solución viscosa de polímero y tolueno. La reacción fue detenida adicionando un exceso de cloroformo frío y la enzima fue separada por filtración. El cloroformo fue eliminado por evaporación y el polímero contenido en la solución concentrada fue precipitado con metanol. El polvo blanco obtenido se purificó disolviendo nuevamente en cloroformo y se precipitó en



metanol. Este proceso fue repetido 3 veces para purificar el producto. Finalmente, el producto obtenido fue secado a 60°C por 24 h en vacío y posteriormente caracterizado.

El peso molecular fue determinado por medio de un GPC, Agilent 1100, equipado con un detector de índice de refracción y usando dos columnas Zorbax acopladas (300S y 60S) con un intervalo de 5×10^2 y 1×10^5 g/mol en THF como solvente. Las pruebas de FTIR fueron realizadas en un FTIR Nicolet Magna protegé 460; el espectro fue graficado a temperatura ambiente en un intervalo de 4000 a 450 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y un promedio de 100 barridos. La determinación de las propiedades térmicas se realizó en un DSC-7 Perkin Elmer, Inc., en atmósfera de nitrógeno y en un intervalo de temperatura de -60 a 110°C a 10°C/min. El análisis termogravimético; fue realizado en un TGA-7 Perkin Elmer Inc., usando un intervalo de temperatura de 40 a 650°C a 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

Resultados y discusiones

Los resultados de peso molecular y porcentaje de conversión de la polimerización por apertura de anillo catalizado por N435 son mostrados en la Tabla 2. Como se puede ver en la tabla los copolímeros presentan un porcentaje de conversión de 94%, similar al de los homopolímeros; sin embargo, el peso molecular de la fracción soluble obtenido en los copolímeros es más alto comparado con los homopolímeros. Por otro lado, los copolímeros mostraron ser parcialmente solubles en cloroformo y THF por lo que el peso molecular reportado corresponde a la fracción soluble.

Tabla 2. Copolimerización por apertura de anillo de lactonas a 75°C catalizado por N435 lipasa B (CALB).

Polímero	Código	Estado físico	Mw (g/mol)	Conversión (%)
100 Poli(caprolactona)	P□-CL	Sólido	25,523*	94
75 Poli(caprolactona)	75□-CL	Sólido	40,107*	94
50 Poli(caprolactona)	50□-CL	Sólido	41,205*	94



25 Poli(caprolactona)	25□-CL	Sólido	31,630*	96
0 Polí(caprolactona)	PPDL	Sólido	26,630*	96

* fracción soluble

En la Figura 1 se muestra el espectro de FTIR de los copolímero y los homopolímeros obtenidos. La banda de absorción a 2919cm^{-1} y 2850cm^{-1} indicando la presencia vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de $-\text{CH}_2-$ respectivamente. Se observa que estas bandas son más intensas conforme se incrementa la concentración de PDCL debido a que están presentes en mayor concentración en la cadena.

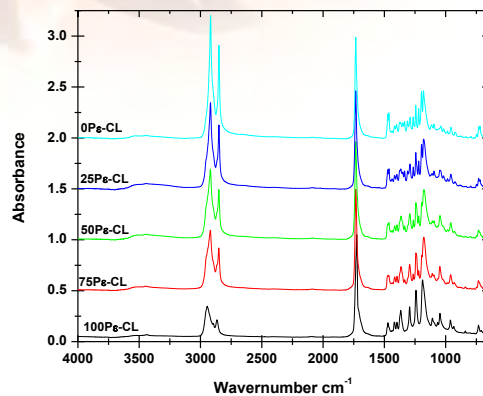


Figura 1. Espectros de homopolímeros y copolímeros obtenidos de lactonas.

En la Figura también se observa una banda a 1725cm^{-1} para PCL y a 1733cm^{-1} para todas las muestras que tienen PPDCL. Estas bandas son asignadas a vibraciones de estiramiento de $-\text{C}=\text{O}$ del grupo carbonilo del éster. La presencia de esta banda nos permite sugerir la formación del éster, sin embargo no nos permite predecir el tipo de copolímero formado. Las bandas que aparecen a 1470 y 1463cm^{-1} fueron asignadas a las vibraciones en flexión de C-H. La banda a 1367cm^{-1} puede ser atribuida a las vibraciones de flexión simétrica de grupos metilo. Las bandas de absorción a 1242 y 1220cm^{-1} son debidas a vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de C-O-C. La banda a 1197cm^{-1} está asociada a vibraciones de estiramiento OC-O y las bandas de absorción a 1108 a 958cm^{-1} a la vibración de acoplamiento de C-O y vibración de estiramiento de C-C del éster.

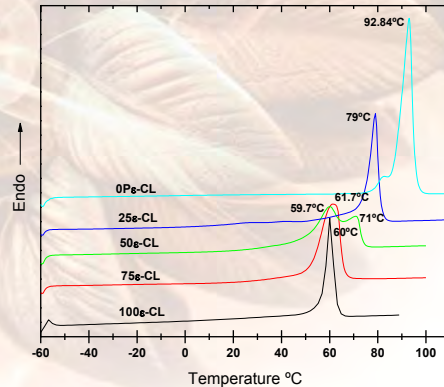


Figura 2. Termograma de DSC de copolímeros obtenidos de lactonas.

Calorimetría de barrido diferencial, DSC y análisis termogravimétrico, TGA, fueron usados para caracterizar los copolímeros y homopolímeros sintetizados. La Figura 2 muestra los termogramas del segundo calentamiento de DSC para copoliésteres sintetizados de ϵ -caprolactona, ϵ -CL, y pentadecanolido, PDL, y sus copolímeros a concentraciones 75/25, 50/50 y 25/75% mol. Los termogramas de los homopolímeros son mostrados como comparación. En la figura se observa que los copolímeros a concentraciones de 75 y 25% mol de ϵ -CL muestran un solo pico de fusión 63 y 79° respectivamente. Estos picos aparecen a valores de temperatura intermedios a los de los homopolímeros y pueden ser atribuidos a la fusión de estructura de copolímeros al azar. Por otro lado, se observa que el copolímero con una concentración de 50% mol de ϵ -CL muestra un comportamiento complejo de la temperatura de fusión; diferente al observado anteriormente ya que presenta 2 picos de fusión 64 y 71°C respectivamente aunque a valores de temperatura intermedios a los homopolímeros con múltiples endotermas que se pueden atribuir a la fusión de estructuras de copolímeros en bloque.

En la Figura 3 se muestra los termogramas de TGA de copoliésteres sintetizados de ϵ -caprolactona, ϵ -CL, y pentadecanolido, PDL, y sus copolímeros a concentraciones 75/25, 50/50 y 25/75% mol. En la figura se observa que el copolímero con un 75% mol de ϵ -CL muestra una sola pérdida de peso que inicia en 250°C mientras que el copolímero con un 50% mol de ϵ -CL muestra dos temperaturas de degradación térmica una que inicia en 250°C y la otra en 350°C aproximadamente. El copolímero con 25 % en mol de ϵ -CL muestra una sola temperatura de degradación que inicia arriba de 300°C y similar al de los homopolímeros.

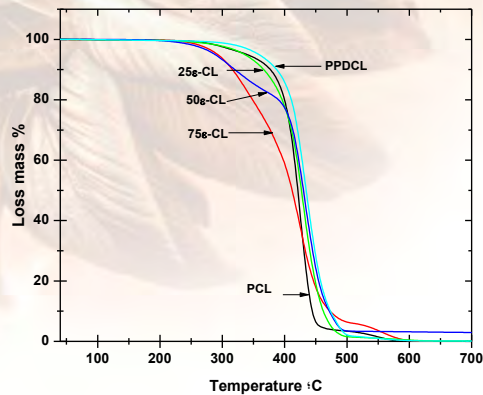


Figura 3. Termograma de TGA de copolímeros obtenidos de lactonas.

Conclusiones.

Se sintetizaron copoliésteres a partir de ϵ -caprolactona, ϵ -CL, y pentadecanolido, PDL, a concentraciones 75/25, 50/50 y 25/75% mol. Los copolímeros obtenidos muestran pesos moleculares más altos que el de los homopolímeros, y a sistemas similares reportados en la literatura. La prueba de FTIR identifica la formación del poliéster aun cuando no permite predecir el tipo de copolímero formado. Las pruebas por DSC muestran que los copolímeros con 75 y 25% en mol de ϵ -CL se comportan como copolímeros al azar pues presentan un solo pico de fusión intermedio al valor del pico de fusión de los homopolímeros, mientras que el copolímero con un 50% en mol se comporta como un copolímero en bloque debido a que presenta dos picos de fusión aunque con valores intermedios al valor del pico de fusión determinado para los homopolímeros.

Referencias

1. Kobayashi S, Uyama H., Namekawa S., and Hayakawa H., *Macromolecules*, (1998), 31, 5655-5659
2. Dong H., Wang H., Cao S., and Shen J., *Biotechnology Letters*, (1998), 20, 905-908;
3. Matsumoto M., Odachi D., and Kondo K., *Biochemical Engineering Journal*, (1999), 4, 73-76.
4. Y.S. Chum, W.N. Kim, *Polymer*, 41, (2000) 2305-2308
5. Focarete M.L., Gazzano M., and Scandola M., *Macromolecules*, (2002), 35, 8066-8071
6. Ebata H., Toshima K., and Matsumura S., *Macromol. Biosci.*, (2008), 8, 38-45;
7. Dai S. and Li Z., *Biomacromolecules*, (2008), 9, 1883-1893;
8. Mazzocchetti L., Scandola M., and Jiang Z., *European polymer journal*, (2011), 47, 942-948



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Síntesis de Nano partículas de CuO y ZnO y preparación de nano compuestos a base de MBS mediante polimerización vía extrusión reactiva.

E.Elizabeth Mtz. Segovia.¹ R. Díaz de León.¹, Rebeca. B. Galindo.¹, F.Soriano.¹, A. Noxpanco. G.¹, Ricardo Mendoza. C.¹.

¹Departamento de Materiales Avanzados, Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvr Enrique Reyna Hermosillo 140 C.P. 25250 Saltillo Coahuila México.

RESUMEN: Se reporta la síntesis de nano partículas (NP's) de óxidos metálicos vía: 1) método de hidrólisis oxidativa para el CuO y 2) por el método de precipitación para el caso del ZnO, así como la elaboración de nano compuestos incorporando las NP's al poli (metilmetacrilato-butadieno-estireno) (MBS). Diferentes técnicas de caracterización fueron utilizadas para llevar a cabo la evaluación de las NP's y de los nano compuestos finales. En los sistemas de nano compuestos obtenidos se obtuvieron morfologías tipo "salame" característica de las resinas de alto impacto. La estabilidad térmica en los nano compuestos mejoró a partir de la incorporación de las NP's, obteniendo los mejores resultados con las NP's de ZnO. Observándose que la resistencia al impacto se mejoró debido a la morfología desarrollada y a las características de las oclusiones presentes dentro de las morfologías. El resultado de Absorción Atómica indica que la cantidad de NP's inorgánicas fue suficiente como para generar cambios en las propiedades térmicas, mecánicas así como en la morfología de los nano compuestos.

1. Introducción

El poliestireno (PS) es considerado como un polímero termoplástico, amorfo, duro y con elevada transparencia, brillo, procesabilidad y bajo en costo, pero con deficiente respuesta mecánica. Deficiencia que se mejora cuando es reforzado con un hule dando lugar al desarrollo de materiales, como lo es el ter-copolímero de poli(metil metacrilato-butadieno-estireno) (MBS) [1]. Este material se emplea como modificador de impacto principalmente en mezclas, empleando cantidades por arriba del 20 % en peso [2]. En él MBS se encuentran partículas de hule con morfologías definidas, dispersas en la matriz de poli(metil-metacrilato-estireno) (SMMA). Sin embargo, la morfología desarrollada desempeña un papel muy importante, en cuanto a las



dimensiones de la fase dispersa lo cual puede generar cambios en las propiedades finales. [3, 4]. El método de extrusión reactiva se considera un proceso adecuado que permite llevar a cabo reacciones químicas de polimerización y/o modificación de materiales en donde se manejan medios altamente viscosos, dentro de un extrusor doble husillo co-rotatorio [5, 6], en algunos casos la adición de NP's, representa un efecto importante en el desarrollo de la morfología final de los nano compuestos [7-9]. Además de que este proceso presenta la ventaja

de incorporar elementos que permitan tener un mezclado más homogéneo. El uso de partículas de orden nanométrico del tipo CuO y ZnO obtenidas por los métodos de hidrólisis oxidativa y el método de precipitación respectivamente, inmersas en un matriz polimérica como el MBS le proporciona un amplio rango de aplicaciones como son: sensores, mobiliario y dispositivos en el área médica, entre otros [10, 11]. Además, gran parte del interés por incorporar nano cargas a los polímeros se centra en el incremento de las propiedades mecánicas del material compuesto que se quiera desarrollar.

2. Experimental

2.1 Materiales y métodos

Nitrato de Potasio (KNO_3), (97%) suministrado por Fermont; se utilizó Sulfato de Cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), (98%); Hidróxido de Potasio (KOH), (99.99%); Acetato de Zinc ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), (98%); suministrados por Aldrich. Para la síntesis y preparación de los nanocompuestos se utilizó Polibutadieno alto cis (PB \uparrow cis), Estireno (99%) por parte de Plastiformas, Metil Metacrilato (99%), Butil Acrilato (99%), Peróxido de Benzoilo (PBO), Perbenzoato de ter-butilo (PBTB), Ter-docecilmcaptano (TDM), Tetrahidrofurano grado HPLC (99%) todos suministrados por Aldrich.

La obtención de las NP's de CuO fue mediante una reacción de hidrólisis oxidativa, la cual consistió en adicionar una mezcla de sulfato de cobre hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en un medio acuoso, previamente burbujeada con N_2 . Una vez alcanzada la temperatura de 90°C se adicionó una mezcla por goteo de KNO_3 y KOH burbujeada con N_2 , manteniendo el sistema a temperatura constante por 60 min; una vez formado el precipitado con tonalidad negro se realizó la separación por medio de una centrifuga. Posteriormente se lavó y secó la muestra por un periodo de 4 h a 80°C . Mientras que las NP's de ZnO se realizaron usando el método de precipitación, a partir de una mezcla de acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sodio (NaOH) en presencia de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), manteniendo el sistema en reflujo y



agitación constante a 80 °C durante 3 h. Al sistema se le agregó un solución de hidróxido de sodio diluido en agua desionizada durante 12 h a temperatura ambiente. El precipitado fue lavado con etanol para posteriormente secar a vacío por 4h a 80°C. La obtención del nanocompuesto MBS con y sin NP's se llevo a cabo empleando el método de extrusión reactiva. Las cantidades de los componentes empleados en la preparación del nanocompuesto se muestran en la **Tabla 1**. Alimentando una mezcla líquida a un extrusor doble husillo marca Wemer & Pfleiderer ZSK 30, en donde se llevó a cabo la polimerización estableciendo un perfil de temperaturas determinado para cada zona dentro del extrusor, con ciertos parámetros de operación como velocidad de agitación de 30 rpm y una configuración de tornillo establecida.

Tabla 1. Concentraciones empleadas para el sistema MBS.

<i>Sistema</i>	<i>Hule</i>	<i>Monómeros</i>	<i>Iniciador</i>	<i>Agente de Transferencia</i>	<i>NP's</i>	
	<i>PB ↑ cis</i>	<i>St + MMA + BUA</i>	<i>PBO + PBTB</i>	<i>TDM</i>	<i>ZnO</i>	<i>CuO</i>
<i>MBS</i>	8.5	52 + 36.9 + 2.5	0.025 + 0.025	0.025	--	---
<i>MBS/CuO</i>	8.5	52 + 36.9 + 2.5	0.025 + 0.025	0.025	0.5	---
<i>MBS/ZnO</i>	8.5	52 + 36.9 + 2.5	0.025 + 0.025	0.025	--	0.5

**Todas las concertaciones se manejaron en phr (partes en peso por 100 partes de resina).*

Resultados y Discusión.

El análisis de rayos X de las partículas de óxidos metálicos en polvo, para el caso de CuO, mostró un ordenamiento cristalino característico de una estructura cristalina monoclinica, considerando dos señales como las más representativas correspondientes a los planos (111) 35.5° y (200) 38.9°C (**Fig 1a. izquierda**). En la **Fig 1b. derecha**, se muestra el difractograma en el que se





XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

registran los picos de difracción que corresponden al ZnO, de los cuales se destacan tres picos intensos ubicados en 31.7° , 34.4° y 36.2° , estos valores corresponden a los planos (100), (002) y (100); estas señales muestran que las partículas sintetizadas mantienen una estructura cristalina hexagonal tipo Wurtzita que caracteriza al ZnO.

El tamaño y la morfología de las partículas fue caracterizado por microscopía (**Fig 2a y 2b**). En el caso de las partículas de CuO obtenidas a partir del método de síntesis por hidrólisis oxidativa se obtuvo un material oxidado, presentando una morfología tipo agujas o barras (**Fig 2a**), mientras que en el caso de las partículas de ZnO, estas muestran una morfología esferoidal (**Fig 2b**), las cuales se obtuvieron usando el método de precipitación.

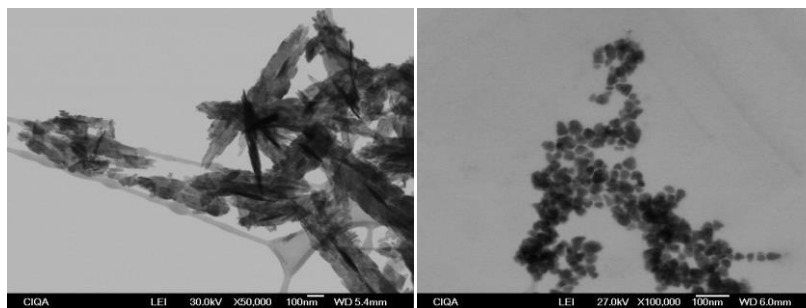


Fig 2a. Micrografía de SEM de Oxido de Cobre a 50 000 magnificaciones. **Fig 2b.** Micrografía de SEM de Oxido de Zinc a 100 000 magnificaciones.



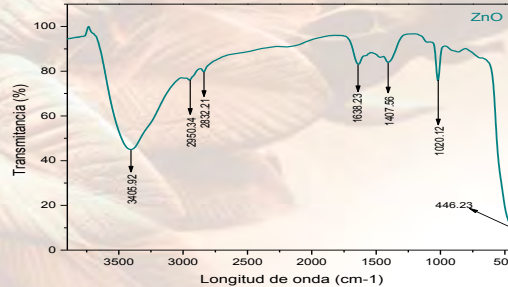
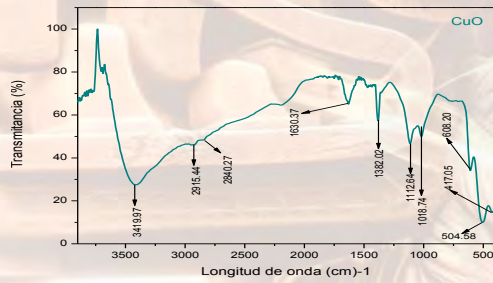
perteneciente a la
las. Se realizarón
artículas de CuO
de las partículas
grafías las cuales
odo de Hidrólisis
difractograma de
ual se atribuye a
e la partícula. La
Existen otras tres

bandas la primera ubicada en 1382.02 cm^{-1} , que se asigna a flexiones de enlaces O-H del etanol, las bandas en 1112.64 y 1018.74 cm^{-1} se relacionan con los alargamientos secundarios por la presencia de etanol, las cuales son complemento de la señal que se registra en 3419.97 cm^{-1} . Finalmente las bandas ubicadas en 504.58 cm^{-1} y 417.05 cm^{-1} corresponde a los alargamientos entre el enlace Cu-O indicando al presencia de CuO. En el FTIR (*Fig 4*) se puede observar que se llevó a cabo la oxidación de las partículas de Zn empleando el método por Precipitación.

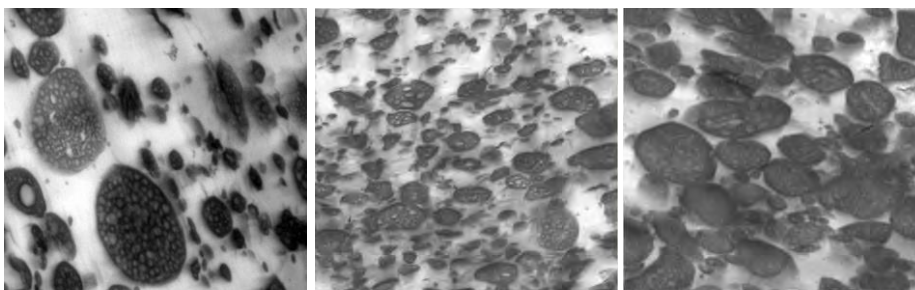
En el espectro se ve en primer lugar una señal ancha, ubicada en 3405.92 cm^{-1} , la cual corresponde a estiramientos vibracionales de grupos O-H pertenecientes a grupos hidroxilo del agua; en 1638.23 cm^{-1} se tiene una señal complementaria al grupo hidroxilo de agua presente en la muestra; en 1407.56 cm^{-1} y 1020.12 cm^{-1} se encuentran señales que se asigna a vibraciones simétricas y asimétricas del grupo acetato (COO-) provenientes del acetato de zinc, indicando la formación del grupo carboxilo. Finalmente la banda en 446.23 cm^{-1} se atribuye a estiramientos entre el enlace Zn-O lo cual corrobora de manera evidente la presencia de ZnO.

Fig 3. Espectro de NP's de CuO obtenido por análisis de FTIR

Fig 4. Espectro de NP's de ZnO obtenido por análisis de FTIR.



Una vez que se sintetizaron las NP's de CuO y ZnO, se incorporaron en el material compuesto MBS, empleando el proceso de extrusión reactiva. A los nanocompuestos obtenidos se les realizó una serie de técnicas de caracterización para observar el cambio en sus propiedades térmicas, mecánicas así como en la estructura morfológica final. Para el sistema MBS/Bco en la **Fig. 5a**, se muestra la micrografía (STEM), a partir de la cual se aprecia una morfología tipo “salame” característica en este tipo de materiales, observándose oclusiones dentro de la misma morfología. En esta micrografía también se observan salames con cierta deformación, así como la dispersión de partículas elastoméricas que se encuentran en una matriz continua, la naturaleza y distribución de tamaños de partículas elastoméricas se atribuye a los esfuerzos de corte que son inducidos por la agitación dentro del extrusor, el medio viscoso, y el tipo de monómeros empleados, [12, 13] así como a la reacción de injerto. En las **Figs. 5b y 5c**, se muestran las micrografías obtenidas de los nanocompuestos MBS/ZnO y MBS/CuO respectivamente, en las cuales se aprecia que la morfología obtenida fue muy similar al sistema MBS/Bco (**Fig. 5a**), así como la presencia de las NP's de ZnO y CuO. Cabe mencionar que en los tres sistemas la presencia de partículas elastoméricas presenta tamaños diferentes lo cual se sugiere es debido a la presencia de NP's.





En la **Fig 6** se presentan los resultados de TGA para el sistema MBS con y sin nano partículas de ZnO y CuO en las cuales se muestra la degradación térmica en dos pasos. El primer paso ocurre con una pérdida del 20% en peso entre 350 y 450 °C. Así mismo se puede observar un desplazamiento en las curvas de los sistemas que contienen ZnO y CuO con respecto al sistema MBS/Bco, lo cual indica que existe un aumento en la temperatura de degradación con la presencia de nano partículas inorgánicas (proyección de la grafica), mostrándose que el sistema que contiene nano partículas de ZnO presenta una mejora en la estabilidad térmica del material sin embargo para el sistema que contiene CuO, el termograma indica que el CuO promueve la degradación. Existe un segundo paso que se registra por encima de 500 °C, lo cual se atribuye a la degradación de residuos carbonosos presentándose durante el cambio de atmósfera de nitrógeno a atmósfera de oxígeno.

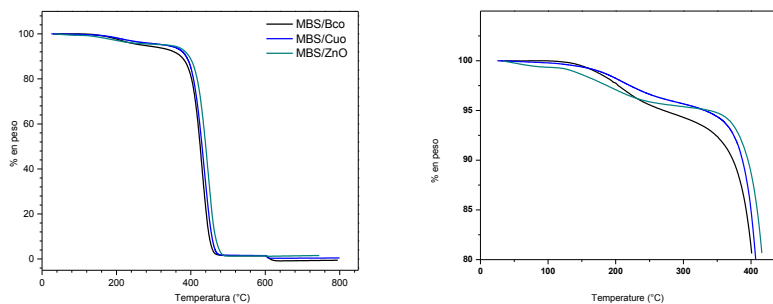


Figura 6. Termograma correspondiente al sistema MBS/Bco, MBS/CuO y MBS/ZnO.



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Haciendo uso del análisis dinámico mecánico (DMA) para el nano compuesto MBS con y sin nano partículas se interpreta el efecto de la dispersión de las mismas considerando el tamaño y la morfología de las partículas elastoméricas. En los sistemas MBS/Bco, MBS/CuO y MBS/ZnO (**Fig 7**) se observa una caída en la parte elástica (E') a temperaturas bajas (-120 a -100 °C) para cada sistema, siendo el sistema MBS/ZnO el que presenta mayor energía almacenada para después disiparla provocando la relajación molecular de la fase elastomérica con respecto al sistema MBS/CuO y MBS/Bco.

Lo anterior se refleja con un aumento en el pico de $\tan \delta$ en donde las señales se registran a temperaturas entre -91 a -87 °C (**grafica pequeña Fig. 7**) indicando la cantidad de moléculas elastoméricas presentes en el material (área bajo la curva). La transición de fase, de un estado vítreo a otro flexible se registra en un intervalo de entre -50 a 50 °C señales tenues, que se atribuyen a las relajaciones β del PB. Finalmente, a temperaturas altas, el punto en el que la fase rígida P(SMMA) alcanza su relajación molecular ocurre entre 88 a 94 °C (relajaciones α de la fase rígida).

De acuerdo al termograma (**Fig. 7**) se puede decir que la parte plástica del sistema MBS/ZnO, requiere de una mayor cantidad de energía para que los segmentos de cadena adquieran cierta movilidad y ocurra la deformación en la parte elástica del material (E'), con lo que respecta a la señal de $\tan \delta$ para este mismo sistema, esta aumenta hasta 90.58 °C, lo cual se atribuye a que existe mayor número de moléculas elastoméricas que interactúan en el proceso. Esta cantidad de partículas elastoméricas presentes se puede apreciar en las micrografías correspondientes para cada sistema (ver **Fig 5a** (MBS/Bco), **Fig 5b** (MBS/ZnO) y **Fig 5c** (MBS/CuO)), cambio que se refleja en el área bajo la curva de $\tan \delta$ (**grafica pequeña en la Fig 7**).

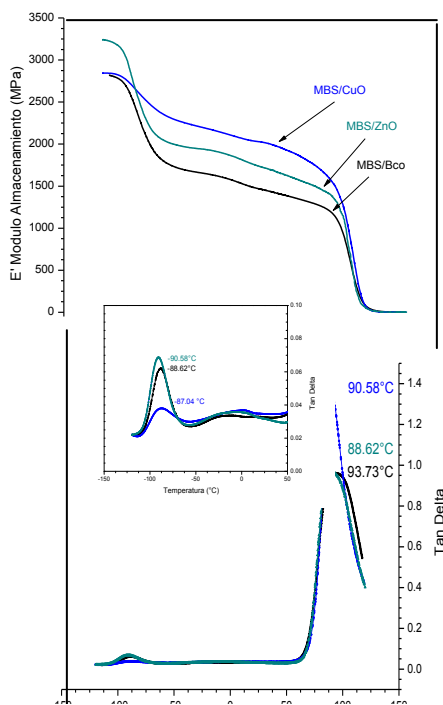


Figura 8. Grafica E' y $\tan \delta$ vs Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para los sistemas de MBS/Bco, MBS/CuO y MBS/ZnO.

Para cada uno de los sistemas se realizó un histograma en el cual se muestra la distribución de diámetro de partícula elastomérica (D_{pe}), el tamaño de partícula se estimó a partir de la medición de aproximadamente 200 partículas con la ayuda de diversas microfotografías obtenidas a partir del análisis de microscopía electrónica. A partir de la distribución de tamaños de partículas elastoméricas para el sistema MBS/Bco (**Fig 5 a**) se obtuvieron diámetros de partícula elastomérica (D_{pe}) grandes y definidos ($1.30 \pm 0.099 \text{ nm}$), con valores de R.I. ($3.67 \text{ lbf}\cdot\text{ft}/\text{in}$). Mientras que para el sistema MBS/ZnO (**Fig 5 b**) la R.I. ($3.59 \text{ lbf}\cdot\text{ft}/\text{in}$) se mantiene con respecto al sistema MBS/Bco, mientras que el D_{pe} se mantiene debido a que los tamaños de partícula son más pequeños ($0.60 \pm 0.019 \text{ nm}$), con lo cual es un indicativo que el grado de injerto se ve afectado por la presencia de nano partículas en el medio provocando cambios en la morfología. Para el sistema MBS/CuO (**Fig 5 c**) el impacto se mantiene ($3.50 \text{ lbf}\cdot\text{ft}/\text{in}$), sin embargo el valor de D_{pe} disminuye ligeramente ($0.56 \pm 0.19 \text{ nm}$).



Conclusiones

De acuerdo con los datos obtenidos producto de la síntesis y caracterización realizada en el presente trabajo, y la discusión que se llevó a cabo en la sección precedente, se concluye lo siguiente:

Empleando diferentes métodos de síntesis para la producción de NP's de óxidos metálicos se corroboró que se pueden obtener NP's de CuO y ZnO con estructuras cristalinas y morfología acicular y esferoidal respectivamente. Para los nano compuestos se observaron morfologías tipo "salame", con oclusiones de diferentes tamaños dentro de estas estructuras, sin poder apreciar con claridad en cuál de las fases se incorporaron las NP's inorgánicas. Para los tres nano compuestos con MBS se logró una mejora en la estabilidad térmica al incorporar NP's de ZnO. Los cambios en el área bajo la curva en $\tan \delta$, indican el contenido de moléculas elastoméricas presentes en cada sistema lo cual se refleja en la morfología final. La resistencia al impacto (R.I.) en los nano compuestos con MBS incorporando nano partículas inorgánicas de ZnO y CuO, se mejoró debido a la morfología desarrollada y a las características de las oclusiones presentes dentro de la estructura, así como el diámetro de partícula elastomérica (Dpe).

Agradecimientos: Se agradece el apoyo técnico de Fabián Chávez Espinoza, José Alejandro Díaz Elizondo, Ma. Guadalupe Méndez Padilla y Bertha Puente Urbina.

Referencias

1. C., A. and D. D, *Styrenic Copolymers*. Rapra REview Reports, **2002**. **11**(11).
2. Harper., C.A., *Hanbook of Plastics, Elastomers and Composites*. **4th Edition**.
3. T., G., et al., *Journal of Polymer*, **1971**. **46**(32): p. 748.
4. N., L. and G. C., *Metal-Polymer Nanocomposites*. Wiley Interscience., **2005**.
5. Janssen, *Reactive Extrusion*. Book, **2004**: p. 252.
6. Todd., D.B., *Chemical Engineering Progress*, **1992**.
7. Linx., S., et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, , **2002**. **85**: p. 2130.
8. M., Y.-W. and Z.-Z. Y., *Polymer Nanocomposites*. Woodhead Publishing in Materials., **2006**.



9. S., D., *Plastics Coumpounding*. Book, **1992**.
10. D., M.M. and P. C., *Macromolecules*, **2007**. **40**: p. 4190.
11. Schemmer., D., E.R.d. Oliveira., and M.J.A. Sales., *J. Thermal ad Calorimetry.*, **2007**. **87**: p. 635.
12. G., M., D.d.L. R., and A. P., *Polym. Eng. Sci.*, **2006**. **46**: p. 1333.
13. G., M., D.d.L. R., and A. P., *Revista Mexicana de Física.*, **2004**. **1**: p. 85.

Síntesis y caracterización de copoliamidas flexibles aromáticas para su posible uso como membranas de intercambio protónico en celdas de combustible tipo pem

Sosa-González Wadí Elim.^{1,2}, Palí-Casanova Ramón J.³, Aguilar-Vega Manuel de Jesús¹.

¹. Unidad de Materiales, Laboratorio de Membranas, Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Calle 43 No. 130, Chuburná de Hidalgo, CP 97200, Mérida, Yucatán, México, mjav@cicy.mx

2. Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Carmen, Calle 56 N°4, Esq. Avenida Concordia., Col. Benito Juárez., C.P. 24180., Cd. del Carmen, Campeche, México.

3. Universidad Intercultural del Estado de Tabasco, Carretera Oxotlán-Tacotalpa Km s/n. C.P. 86890. A.P. 97. Tacotalpa Tabasco. México.

RESUMEN

Se obtuvo la poliamida basada en la diamina aromática 4,4'-(Hexafluoroisopropilideno)-bis-(p-fenileno-oxi)-dianilina combinada con 4,4' oxibis (ácido benzoico) para formar el homopolímero HFD/OBA. También se obtuvieron cinco copolímeros basados también en HFD/OBA y 2,4-acido diaminobenzenosulfónico en distintas concentraciones molares de $x=40, 50, 60, 70$ y 80% mol; llamadas HFD-co-OBA/DABS x . La síntesis se llevó mediante la técnica de Yamazaki, regulando. Las fibras se disolvieron en dimetil acetamida (DMAc) para obtener membranas a través de la técnica solución- evaporación. Se confirmó la existencia de los grupos sulfónicos mediante FTIR. Las viscosidades inherentes obtenidas fueron de 0.81 a 0.42 dL/g para el HFD/OBA hasta HFD-co-OBA/DABS x ($x=80\%$ molar) respectivamente. Se construyó una celda electroquímica para determinar la conductividad protónica a distintas temperaturas (30 a 75°C) y se observaron comportamientos similares a las membranas comerciales Nafion 115 y Selemion

HSF. La degradación térmica fue de 425°C para el HFD/OBA y 195°C para los copolímeros HFD-co-OBA/DABS_x. Estos polímeros mostraron un Módulo de Elasticidad de 1400 MPa en promedio. De acuerdo con los resultados obtenidos, los copolímeros HFD-co-OBA/DABS_x con altas concentraciones de grupos sulfónicos son candidatos para membranas de intercambio protónico en celdas de combustible tipo PEM [1].

INTRODUCCIÓN

La NASA en los años 60, para el proyecto Gemini y la misión Biosatelital [2], utilizó celdas de combustible tipo PEM (polymer electrolyte membrane) por su versatilidad, poco peso y porque no generaban gases contaminantes. Desde ese entonces existen diversos estudios para mejorar dichas celdas particularmente en sus electrolitos sólidos poliméricos donde la membrana Nafion [3] es hasta la fecha es la que han tenido mayor aceptación, aunque presenta la desventaja de su elevado precio[4], por lo que se han realizado trabajos sobre nuevos materiales que son prometedores para conducir protones, tales como: poli(éter éter cetona cetona) [5], poli(éter sulfona)s [6], poli-imidas[7] y copoliaramidas[8]. En este se trabajo se presenta la síntesis y

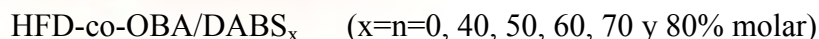
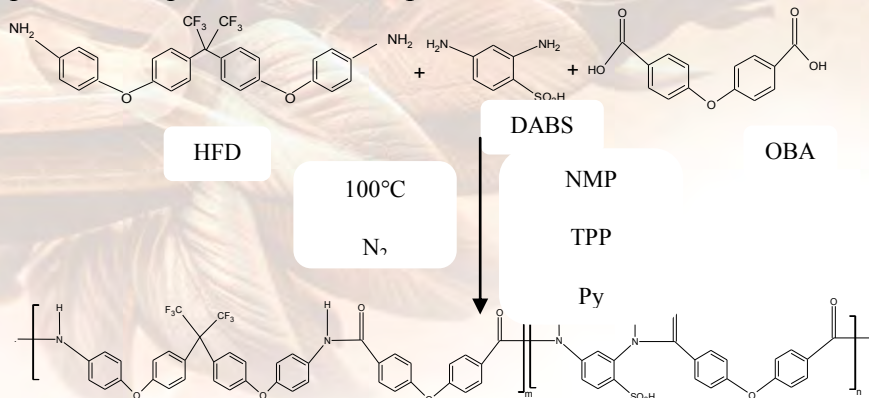
caracterización de nuevas copoliaramidas aromáticas para su posible uso en membranas de intercambio protónico en celdas de combustible de electrolito polimérico[9]. Nafion 115 y Selemion HSF se utilizaron para comparar su conductividad con los copolímeros HFD-co-OBA/DABS_x a distintas temperaturas.

SECCION EXPERIMENTA

SINTESIS HFD/OBA y HFD-co-OBA/DABS_x Los monómeros utilizados para la síntesis fueron 4-4' (Hexafluoroisopropilideno)-bis-(*p*-fenileneoxi) dianilina (HFD), 2-4-ácido diaminobencenosulfónico (DABS), y 4,4' oxi bis (ácido benzoico) (OBA). Los solventes empleados 1-Metil -2-pirrolidinona, anhidro (NMP), trifenilfosfita (TPP) y piridina (Py). Todos se utilizaron tal y como se recibieron (Aldrich Chemical Co.). La técnica empleada es la propuesta por Yamazaky tal como se indica en el esquema de reacción 1. Las concentraciones molares de DABS utilizadas fueron de 40 a 80% mol con intervalos de 10% molar. Por ejemplo, para el HFD/OBA se utilizaron 2.5 mmol de HFD + 2.5 mmol de OBA, para el HFD-co-OBA/DABS₄₀ 1.5 mmol de HFD + 1.0 de DABS + 2.5 mmol de OBA Se agregó 30% peso/peso CaCl₂ en relación con la masa del NMP.



Esquema 1. Esquema de reacción para obtener HFD-co-OBA/DABS_x



Los polímeros se disolvieron en DMAc y se obtuvieron membranas mediante el proceso de solución-evaporación. Se caracterizaron por FTIR Nicolet 8700 Thermo Scientific. Mediante la técnica de transmitancia en un intervalo de 600 a 4000 Hz. La viscosidad inherente (η_{inh}) se determinó mediante el viscosímetro Ubbelohde N° 50 a 30°C con una concentración de 0.5 g/dL en DMAc; los valores que se reportan son el promedio de diez mediciones. La degradación termogravimétrica, se realizó en un TGA-7 Perkin-Elmer Inc. en atmósfera de N₂ de 50 a 800°C

con calentamiento de 10°C min⁻¹. Se presentan los resultados de la segunda corrida (50-800°C). Se determinó la absorción de agua por gravimetría de 30 a 75°C en agua desionizada por 40 horas. Se obtuvo el peso húmedo (W_d) y después las membranas se secaron a 130°C en horno de vacío por 48 h para obtener el peso seco (W_s). La conductividad protónica se determinó en una celda electroquímica consistente en dos recipientes unidos entre los cuales se colocó a la membrana activada previamente con HCl 1M por 5 h. La solución empleada para realizar las mediciones fue NaCl 1M (250 ml para cada recipiente). Posteriormente, se selló herméticamente y se insertaron 2 electrodos de Pt aislados, la celda se sumergió en un baño de agua a las temperaturas de 30, 40, 60 y 70°C. Se utilizó un potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302 Eco



Chemie, con un módulo EIS en un intervalo de frecuencias de 1 a 10^6 Hz con 50 mV como potencial constante.

RESULTADOS Y DISCUSION

Para obtener polímero HFD/OBA el tiempo de reacción fue de una hora, para los copolímeros restantes se extendió hasta 5 horas para el HFD-co-OBA/DABS 80. Se precipitaron en metanol frío, obteniendo fibras como la que se muestra en la figura 1. El diámetro de la fibra fue disminuyendo conforme se fue incrementando la concentración de DABS. Los grosores de las membranas fueron de 0.051 a 0.164mm. Se secaron en vacío a 180°C para eliminar disolvente y agua, así como las trazas de piridina. La viscosidad inherente, η_{inh} , disminuyó gradualmente de 0.81 a 0.42 dL/g en DMAc para el homopolímero hasta el copolímero con 80% mol de DABS como se muestra en la figura 2. Esto se atribuye al mayor contenido de grupos sulfónicos.



Figura 1. Fibras de HFD-co-OBA/DABS₅₀

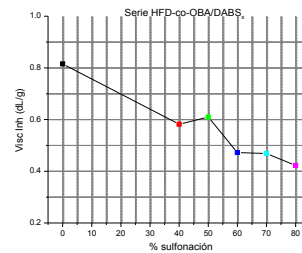


Figura 2. Viscosidades inherentes de la serie HFD-co-OBA/DABS_x.

El porcentaje de absorción de agua de cada membrana fue determinado mediante gravimetría para cada membrana sumergida en agua desionizada a las temperaturas de 30, 45, 60 y 75°C . Se observó facilidad para manejar las membranas y no se fracturaron o disolvieron. HFD/OBA que no contiene grupos sulfónicos presentó un incremento del 5% al 15% de absorción de agua a entre 30 y 75°C como se muestra en la figura 3. Esto se debe a que las poliamidas absorben agua

por la presencia del grupo amida y el grupo éter en su estructura. Los copolímeros conteniendo DABS_x presentaron mayor absorción de agua la cual aumenta con la concentración de grupos sulfónicos.



En los espectros de IR que se muestran en la figura 4, se encuentran los picos característicos de los enlaces C-S por vibración por estiramiento a 690 cm^{-1} , el enlace O=S=O por vibración simétrica a 1077 cm^{-1} , el enlace carbonilo vibrando a 1660 cm^{-1} indicando que los grupos sulfónicos están presentes en la estructura del copolímero.

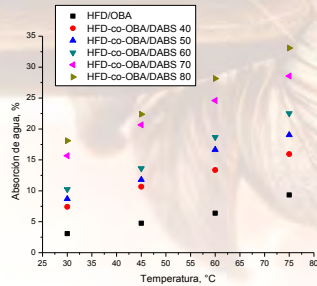


Figura 3. Absorción de agua del HFD/OBA y las copoliaramidas sulfonadas HFD-co-OBA/DABS_x

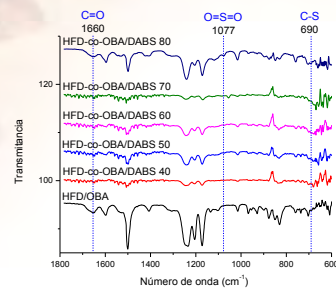


Figura 4. FTIR de HFD/OBA y las copoliaramidas sulfonadas HFD-co-OBA/DABS_x

La estabilidad térmica de HFD/OBA y las copoliaramidas sulfonadas HFD-co-OBA/DABS_x realizada en las fibras del polímero se muestra en la figura 5, en donde se observa una pérdida inicial de peso hasta los 195°C atribuida a la liberación de agua y residuos de disolvente. A los 280°C hay otra disminución de peso atribuida a la descomposición de los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ en los copolímeros sulfonados [10]. Finalmente, en todos los termogramas se observa una pérdida de masa a 410°C que se atribuye al inicio de la descomposición de la cadena principal. NOTA: Todos los termogramas inician en 100% de masa, y se desplazaron con un decremento de 2.5% de masa entre cada uno de ellos con respecto al anterior para apreciar sus diferencias.

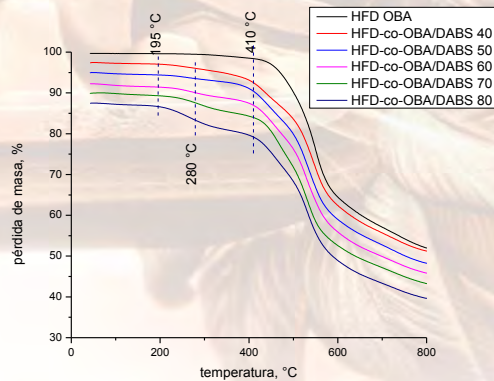


Figura 5. Termogramas de la descomposición térmica del HFD/OBA y las copoliaramidas sulfonadas HFD-co-OBA/DABS_x

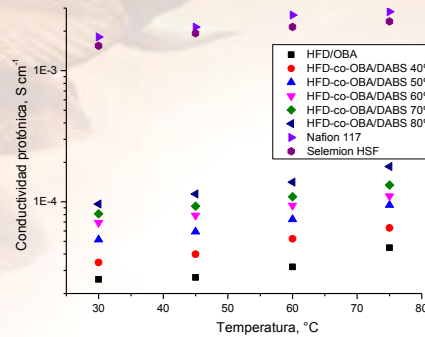


Figura 6. Conductividad protónica de la serie HFD-co-OBA/DABS_x vs Selemion HSF and Nafion 117 a varias temperaturas

La conductividad protónica se determinó de acuerdo a la ecuación presentada por Zhong [11]. Mediante los valores de resistividad, obtenidos por medio de las mediciones de impedancia en la celda, que fueron decreciendo a medida que se incrementó la temperatura, y por tanto el valor de conductividad se fue incrementando, tal como se muestra en la figura 6. La conductividad para los polímeros sulfonados está en el orden de $1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ a diferencia de las membranas Nafion 115 y Selemion HSF con un orden superior $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Lo cual indica conductividades protónicas menores a las esperadas para estas membranas.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron cinco copolímeros conteniendo diferentes concentraciones de grupos sulfónicos en su estructura, denominados HFD-co-OBA/DABS_x con variaciones molares de $x=40, 50, 60, 70$ y 80% de la diamina sulfonada, DABS, y el homopolímero HFD/OBA. La temperatura inicial de degradación del HFD/OBA es 410°C mientras para que los copolímeros inicia en 195°C . Se validó la existencia de los grupos sulfónicos en la estructura mediante FTIR. Los resultados de absorción de agua, indican que la presencia de los grupos sulfónicos incrementan la hidrofiliidad de las membranas tanto en función de la temperatura como también de la concentración de grupos sulfónicos. El comportamiento mostrado por las membranas HFD-co-

OBA/DABS_x en conductividad protónica fue similar al que presentaron las membranas comerciales Nafion 115 y Selemion HSF de forma cualitativa. Sin embargo de forma cuantitativa, estas dos últimas membranas presentan una conductividad en el orden de $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ mientras que las copoliámidas HFD-co-OBA/DABS_x tienen conductividades en el orden de $1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, lo que indica que se requieren otro tipo de cambios estructurales, manteniendo la misma flexibilidad para lograr valores de conductividad que sean similares a los de las membranas comerciales.

INFORMACIÓN SOBRE EL AUTOR

Correo electrónico: wsosa@cicy.mx., mjav@cicy.mx.

RECONOCIMIENTOS

Loa autores agradecen a la Dra. Masha Afra Smith por sus comentarios y revisiones de este proyecto. También a MMP María Isabel Loría Bastarrachea, Dra. Yamile Pérez Padilla por su apoyo para las reacciones de síntesis. A los Drs. Luis Carlos Ordóñez López, Daniella Esperanza Pacheco Catalán y al M.C. Gustavo Ernesto Martínez. Al M en C Hugo Joel Escalante Carrillo se le agradece su colaboración por su asesoría con el equipo Nicolet 8700 Thermo Scientific para mediciones de FTIR. A la M.C. Marisol Delgado Díaz, por facilitar los segmentos de membrana Selemion HSF así como el costo. Este proyecto fue financiado a través de los proyectos FOMIX YUCATAN 108920 y 116157 FORDECYT-Lenerse.

REFERENCIAS

1. Sosa-González Wadi Elim P-CRJ, Aguilar-Vega Manuel de Jesús, . Second US-Mexico Meeting “Advanced Polymer Science” and XXIV SPM National Congress Riviera Maya, Q. Roo, México. December 2011 2011;2011.
2. Lessing PA. Materials for the hydrogen economy: CRC Press, 2008.
3. Yuan X-Z and Wang H. PEM Fuel Cell Fundamentals. In: Zhang J, editor. PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Springer London, 2008. pp. 1-87.
4. Yee R, Rozendal R, Zhang K, and Ladewig B. Chemical Engineering Research and Design 2012;90(7):950-959.
5. Li X, Hao X, Xu D, Zhang G, Zhong S, Na H, and Wang D. Journal of membrane science 2006;281(1):1-6.
6. Meier-Haack J, Vogel C, Butwilowski W, and Lehmann D. Pure and Applied Chemistry 2007;79(11):2083-2093.

7. Fang J, Guo X, Harada S, Watari T, Tanaka K, Kita H, and Okamoto K-i. *Macromolecules* 2002;35(24):9022-9028.
8. Pérez-Padilla Y, Smit MA, and Aguilar-Vega MJ. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2011;50(16):9617-9624.

Modelo de Coextrusion no isotérmico de una fibra acoplado el proceso de cristalización inducido por el flujo extensional sobre el fluido viscoelástico

*Blanca E. García*¹, Martín Rivera¹, René O. Vargas²*

¹Universidad Iberoamericana, Ciudad de México. Prolongación Paseo de la Reforma 880, Lomas de Santa Fe, México, C.P. 01219, Distrito Federal. ²ESIME Azcapotzalco, Instituto Politécnico Nacional, Avenida de las Granjas No. 682, Colonia Santa Catarina, Delegación Azcapotzalco, México, D.F., 02250

RESUMEN

La coextrusión es un proceso en el que dos o más polímeros son alimentados en un dado para ser extruidos y obtener una sola estructura. Las propiedades individuales de cada polímero se combinan de tal manera que las propiedades físicas o químicas del producto final extruido se ven mejoradas. No todos los polímeros pueden combinarse, pues para ello deben cumplir con ciertas características particulares como algunos principios de adherencia, tener viscosidades y temperaturas similares entre otras. En este trabajo se realizó la simulación en estado estacionario de la coextrusión no isotérmica de dos polímeros. Uno de los polímeros se trató como un fluido newtoniano mientras que el otro se supuso como viscoelástico, para la ecuación constitutiva de éste se utilizó la ecuación de Phan Thien Tanner. El fluido newtoniano se supuso en el núcleo de la estructura mientras que el viscoelástico se encuentra en el revestimiento de la misma, además el modelo considera el efecto de cristalización que induce el flujo extensional sobre el fluido viscoelástico. En las simulaciones se exploró la influencia de la fracción del flujo del fluido viscoelástico sobre los perfiles de velocidad, temperatura y cristalización en la fibra. Además se muestran los efectos que tienen tanto la rapidez de elongación de la fibra como la fracción de



polímero viscoelástico sobre los perfiles antes mencionados. El perfil de temperatura muestra además un máximo en la curva, el cual tiende a desvanecerse para el caso newtoniano.

Introducción

Las ventajas económicas de la extrusión de dos o más polímeros en una sola estructura son evidentes ya que, por ejemplo, las propiedades mecánicas, químicas, ópticas o de permeabilidad a diferentes gases e incluso a la radiación ultravioleta se incrementan en la película o filamento extruido a un menor costo¹⁻². La coextrusión isotérmica ha sido abordada por Ching-China y colaboradores³⁻⁴.

Por otra parte, se sabe que el proceso de extrusión de una fibra es no isotérmico⁵ y que el flujo extensional induce la cristalización en el sistema⁶⁻⁹. Por estas razones en el presente trabajo se propone incluir en la simulación el efecto de la temperatura y la inducción de la cristalización para el fluido viscoelástico que se encuentra en el revestimiento de la fibra, a través del balance de energía y la ecuación de Avrami¹⁰.

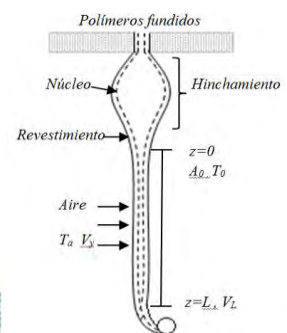
Modelo

El proceso de coextrusión de una fibra se muestra en la figura (1). El modelo se desarrolló aplicando balances de materia, momento y energía a los fluidos newtoniano y viscoelástico, el estudio en este trabajo se concentra en la zona que se encuentra comprendida entre $z=0$ y $z=L$, es decir, después del hinchamiento y antes del rodillo que tensa la fibra. Como ecuaciones constitutivas para los fluidos se utilizan la ley de la viscosidad de Newton, para el fluido del núcleo, y la ecuación de Phan Thien Tanner¹¹, para el fluido del revestimiento. Para acoplar el término de cristalinidad se utilizó la ecuación no isotérmica de Avrami. Además se supuso que los términos inercial, de rozamiento y gravedad son despreciables comparados con los esfuerzos normales que se generan en el filamento. A continuación se muestran las ecuaciones que componen al modelo en su forma adimensional en la dirección axial.

Balance de materia

$$\frac{\partial a v}{\partial \zeta} = 0 \quad (1)$$

donde a y v son el área transversal de la fibra y la velocidad del fluido,





respectivamente, y ζ es la posición en la fibra.

Balance de momento

$$\frac{d}{d\zeta} \left[af(T^E) + 3(1-f)aM \frac{dv}{d\zeta} \right] = 0 \quad (2)$$

Figura 1

donde, f es la fracción de polímero en el revestimiento, $M = \mu^N / 2\mu^R$, representa el cociente de viscosidad de los dos fluidos y $T^E = \tau_{zz}^S - \tau_{rr}^S$, es la diferencia de esfuerzos normales. Los

superíndices indican los esfuerzos normales en el fluido situado en el núcleo, N, y en la parte externa del fluido, R.

Diferencia de esfuerzos normales y esfuerzo axial

Las ecuaciones para la diferencia de esfuerzos normales y es esfuerzo axial para el fluido que esta en el revestimiento se obtiene de la ecuación de Phan Thien Taner, para el caso de extensión uniaxial

$$T^E \exp\{2 \in De(3\tau_{zz} - 2T^E)\} + De \left\{ v \frac{dT^E}{d\zeta} + (1 - \varepsilon)T^E \frac{dv}{d\zeta} - 3(1 - \varepsilon)\tau_{zz} \frac{dv}{d\zeta} \right\} = \frac{3}{2} \frac{dv}{d\zeta} \quad (3)$$

$$\tau_{zz} \exp\{2 \in De(3\tau_{zz} - 2T^E)\} + De \left\{ v \frac{d\tau_{zz}}{d\zeta} - 2(1 - \varepsilon)\tau_{zz} \frac{dv}{d\zeta} \right\} = \frac{dv}{d\zeta} \quad (4)$$

donde \in y ε representan los parámetros extensionales de la ecuación de Phan Thien Taner y De es el numero de Débora.

Balance de energía

$$v \frac{\partial \theta}{\partial \zeta} = -Stv^{1/3} a^{-5/6} (\theta - \theta_a) \left[1 + 64 \left(\frac{v_y}{v} \right)^2 \right]^{1/6} + \Delta H_f^* \left(v \frac{\partial x}{\partial \zeta} \right) \quad (5)$$



donde θ es la temperatura del fluido que esta en contacto con el aire, θ_a es temperatura del aire que circunda el filamento, v_y , es la velocidad del aire, H^* es el calor de cristalización, x es el grado de cristalinidad y St es el número de Stanton

Ecuación para la cristalización

Para determinar la cristalinidad del fluido viscoelástico se utiliza la ecuación de Avrami.

$$v \frac{\partial x}{\partial \zeta} = (1 - x) k_m \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\theta - \theta_{max}}{d} \right)^2 \right] \quad (6)$$

Las variables característica para hacer adimensionales las ecuaciones se muestran a continuación:

$$a = \frac{A}{A_0}, \quad v = \frac{V}{V_0}, \quad \tau_{ii} = \frac{\sigma_{ii}}{2\mu^R V_0/L}, \quad x = \frac{X}{X_\infty}, \quad \theta = \frac{T}{T_0}, \quad \theta_a = \frac{T_a}{T_0}, \quad \theta_{max} = \frac{T_{max}}{T_0}, \quad v_y = \frac{V_y}{V_0}, \quad k_m = \frac{K_{max} L}{V_0}, \quad d = \frac{D}{T_0}, \quad \zeta = \frac{z}{L},$$

Las condiciones de frontera están determinadas por:

$$a = 1, \quad v = 1, \quad T^E = 1, \quad \tau_{zz} = t_0, \quad \theta = 1, \quad xc = 0 \quad \zeta = 0 \quad (7a)$$

$$v = Dr = v(1)/v(0) \quad \zeta = 1 \quad (7b)$$

Entonces, las ecuaciones (1)- (6) se resuelven utilizando el método del disparo donde se supone el valor inicial de θ_{zz} , después se integran las ecuaciones a lo largo del filamento hasta $\theta=1$, si la velocidad adimensional v cumple con la condición de frontera en $\theta=1$ el calculo se detiene y obtenemos los valores de v , a , xc , θ_{zz} y T^E en el extremo final de filamento, si no es así se supone otro valor inicial de θ_{zz} hasta encontrar aquel en donde v cumple con la condición en $\theta=1$. Esto puede hacerse fácilmente utilizando la subrutina `bvp4c` de la librería de Matlab, que es lo que se utilizo en este trabajo para llevar a cabo el cálculo. Los valores de los parámetros utilizados para realizar los cálculos se muestran en la tabla 1⁷.

Resultados y discusión

En al figura 1 se muestra los perfiles de velocidad a lo largo de la fibra para distintos valores de la fracción del polímero en el revestimiento y un $Dr=2$. Notamos el caso en el cual el filamento esta compuesto únicamente por fluido Viscoelástico, $f=1$, se comporta muy similar al caso en el



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

cual el filamento es netamente newtoniano, $f=0$, excepto en la zona que está muy cerca de $\zeta=0$. De hecho, es en esa zona donde ocurre el cambio más brusco de la velocidad para las otras fracciones. Esto se debe a que, como lo muestra la figura 2, en este lugar la rapidez de elongación tiene su mayor valor, indicando así una mayor rapidez de deformación en esta zona. Además, en la figura 1 también vemos que cuando disminuye la cantidad de la fracción del flujo del fluido viscoelástico el filamento alcanza una mayor velocidad en cada punto de la dirección axial. Por otro lado, la figura 3 nos muestra que, para estas condiciones, la fibra alcanza el 100% de la cristalinidad muy rápidamente y para una mayor cantidad de la fracción del flujo del fluido viscoelástico, la cristalinidad es mayor a lo largo del filamento. Finalmente, la figura 4 nos muestra el perfil de temperaturas del filamento, en esta figura se puede ver que la temperatura de los filamentos que contienen fluido viscoelástico presentan una mayor temperatura que el caso newtoniano del filamento, además estos filamentos presentan un máximo en su perfil de temperaturas, que como lo muestran diversos autores⁶⁻⁸, es una consecuencia de la cristalización que se presenta en el sistema.

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

Universidad Veracruzana



Parámetros	Valores
Densidad, ρ (kg/m ³)	970
Capacidad calorífica, C_p cal/g °C	0.46
Viscosidad a baja rapidez de corte η_0 (Poise)	34200
Velocidad de la fibra, v_0 (cm/s)	1
Parámetro de Phan Thien Taner, ϵ	0.015
Parámetro de Phan Thien Taner, ξ	5.62x10 ³
Energía de activación, E/R(K)	148.453
Calor de cristalización, ΔH_f (J/g)	0.55
Constante de rapidez de cristaliz, K_{max} (s ⁻¹)	338
Temperatura de maxima cristalización, T_{max} (K)	333
Temperatura a la mitad de la cristalizac, D (K)	55
Cristalización máxima, X_{∞} (%)	1
Tiempo de relajación	0.01
Número de Débora, De	

Tabla 1. Parámetros reológicos y termodinámicos

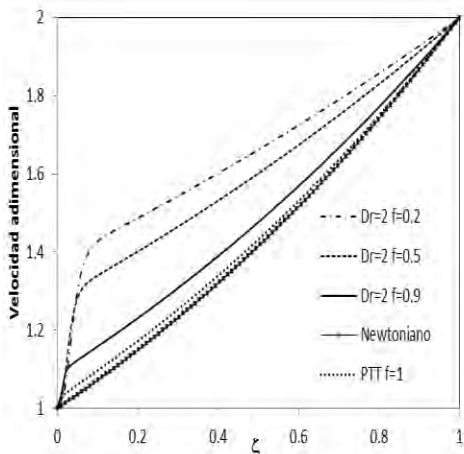


Figura 1. Perfil de velocidad $\lambda=1, M=1,$
 $\epsilon=0.015, \xi=0.1$ and $v_y=0.$

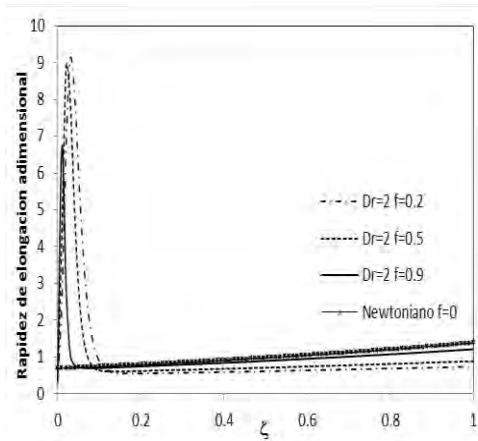


Figura 2. Rapidez de elongación $\lambda=1, M=1,$
 $\epsilon=0.015, \xi=0.1$ and $v_y=0.$

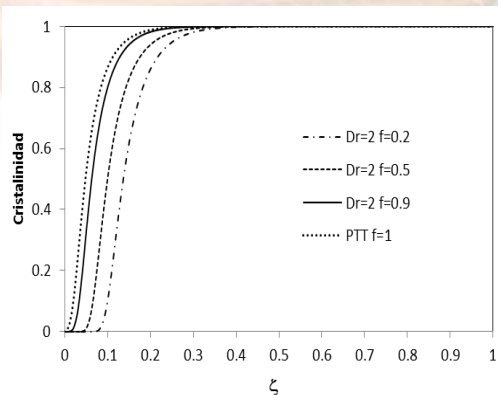


Figura 3. Cristalinidad, $\lambda=1, M=1,$

$\epsilon=0.015, \epsilon=0.1$ and $v_y=0.$

$\epsilon=0.015, \epsilon=0.1$ and $v_y=0.$

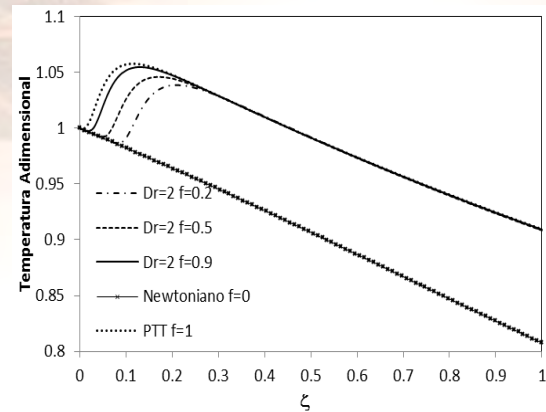


Figura 4. Perfil de temperaturas $\lambda=1, M=1,$

$\epsilon=0.015, \epsilon=0.1$ and $v_y=0.$

$\epsilon=0.015, \epsilon=0.1$ and $v_y=0.$

Conclusiones

Se realizó un modelo para la coextrusión no isotérmica de dos fluidos, uno con comportamiento newtoniano, núcleo, y el otro viscoelástico, revestimiento. El modelo desprecia los efectos de inercial, y gravedad de arrastre. Los resultados de la simulación muestran que tanto la rapidez de elongación de la fibra como la fracción de polímero viscoelástico impacta el perfil de velocidades, la cristalinidad y la temperatura. Entre menor sea la cantidad de fluido viscoelástico en la fibra la deformación es mayor a lo largo del filamento, pero al mismo tiempo el grado de cristalinidad en la fibra disminuye. Por otra parte, cuando la fracción de fluido viscoelástico aumenta en la fibra, la temperatura de esta aumenta debido al efecto de cristalización, además muestra un máximo en la curva de temperatura, el cual se desvanecerse para el caso newtoniano.



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Referencias

Guangming Tao, SoroushShabahang, Esmail-HoomanBanaei, Joshua J. Kaufman, and Ayman F. Abouraddy, *Optics Letters*, Vol. 37, Issue 13, pp. 2751-2753 (2012)

Takeshi Kikutani, J. Radhakrishnan, SaddkArikawa, Akira Takaku, Norimasa Okui, Xia Jin, Fumio Niwa and Yosuke Kudo, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 62, 1913-1924 (1996)

Ching China Ji, Jyh-Chau Yang and Woei Shyong Lee, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 36, No. 10, 1996.

Ching China Ji, Jyh-Chau Yang, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 36, No. 22, 1996.

M. E. Nordberg III and H. H. Winter, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 30, No. 7, 1990.

Joo Sung Lee, Dong Myeong Shin, Hyun Wook Jung , Jae Chun Hyun, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 130 , 110–116, 2005

Antonios K. Doufas , Anthony J. McHugh , Chester Miller, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol. 92, 27–66, 2000

Renu Dhadwal, *Applied Mathematical Modelling*, Vol. 35, 2959–2971, 2011

Y.L. Joo , J. Sun , M.D. Smith , R.C. Armstrong , R.A. Brown , R.A. Ross, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol. 102, 37–70, 2002

A. Ziabicki and H. Kawai, *High-Speed Fiber Spinning Science and Engineering Aspects*, Wiley-interscience, New York, 1985

Phan Thien and Roger I. Tener, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 2, 353-365, 1977

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

Universidad Veracruzana

Chemistry computational applied to analysis of tannin and flavonoid of *mimosa tenuiflora* plant

Norma aurea rangel-vázquez¹⁻², francisco rodríguez félix³

1. División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Ave. López Mateos # 1801 Ote. Fracc. Bona Gens CP. 20256 Aguascalientes, Aguascalientes, México.
2. Departamento de Metalmeccanica del Instituto Tecnológico de Querétaro. Ave Tecnológico esq Mariano Escobedo S/N Col. Centro CP76000. Qro. Qro
3. Departamento de Investigación y Posgrado en Alimentos. Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales S/N Col. Centro, Hermosillo, Sonora, México

Abstract

The bark of *Mimosa tenuiflora* is a traditional remedy for several skin ailments like burns, ulcer and psoriasis and plays furthermore a role in the treatment of wounds. For ethnopharmaceutical use the bark is usually powdered and often applied as decoct or cataplasm. According to the studies performed with *Mimosa tenuiflora* to the present, it seems that the wound-healing activity of this plant is due to a combination of the several different compounds (tannins and flavonoid mainly). In this project, the structure of the tannin and flavonoid was analyzed by PM3 and AM1 methods since represent the main constituents of the *Mimosa tenuiflora*. The Gibbs free energy was determined to get the most stable structure, were also calculated signals characteristics of the functional groups in a range of 6000 to 300 cm⁻¹. The electrostatic potential and the molecular orbitals that the hydroxyl group of the flavonoid structure it is attracted by the hydrogen present in the carbonyl group of the structure of tannins. In addition to the main signals of FTIR analyses.

Keywords *Mimosa tenuiflora*, PM3, AM1

Introduction

Mimosa tenuiflora, syn. *Mimosa hostilis* (Jurema, Tepezcohuite) is a perennial tree and found as far north as southern Mexico (Oaxaca and coast of Chiapas). *Mimosa tenuiflora* is a very good source of fuel wood and works very well for making posts, most likely because of its high tannin



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

content (16%), which protects it from rot. Due to its high tannin content, the bark of the tree is widely used as a natural dye and in leather production. It is used to make bridges, buildings, fences, furniture and wheels. It is an excellent source of charcoal and at least one study has been done to see why this is the case. The healing properties of the tree make it useful in treating domestic animals. A solution of the leaves or bark can also be used for washing animals in the prevention of parasites. Because the tree keeps most of its leaves during the dry season, it is an important source of shade for animals and plants during that time. The bark is known to be rich in tannins, saponins, alkaloids, lipids, phytosterols, glucosides, xylose, rhamnose, arabinose, lupeol, methoxychalcones and kukulkanins [1-2].

Methodology

The optimizing process of structures used in this work was started using the PM3 and AM1 methods, because it generates a lower-energy structure even when the initial structure is far away from the minimum structure. The Polak-Ribiere algorithm was used for mapping the energy barriers of the conformational transitions. For each structure, 1350 iterations, a level convergence of 0.001 kcal/mol/Å and a line search of 0.1 were carried out [3]. The FTIR was obtained by first selecting menu Compute, vibrational, rotational option, once completed this analysis, using the option vibrational spectrum of FTIR spectrum pattern is obtained for two methods of analysis. HyperChem software displays the electrostatic potential as a contour plot when you select the appropriate option in the Contour Plot dialog box. Choose the values for the starting contour and the contour increment so that you can observe the minimum (typically about -0.5 for polar organic molecules) and so that the zero potential line appears. A menu plot molecular graph, the electrostatic potential property is selected and then the 3D representation mapped isosurface for both methods of analysis. Atomic charges indicate where large negative values (sites for electrophilic attack) are likely to occur. However, the largest negative value of the electrostatic potential is not necessarily adjacent to the atom with the largest negative charge [2].

Results and discussions

Table 1 shows the Gibbs energy free of Mimosa tenuiflora using PM3 and AM1 methods. In this table can be observed that the negatives values of Mimosa tenuiflora are energetically favorable. The hydroxyl group of the flavonoid structure it is attracted by the oxygen present in the C=O bond (carbonyl group) of the structure of tannin, because of attractions by hydrogen bonds. Is important mention that with both methods the obtained geometry (ΔG) is appropriate to carry out



a reaction, however applying the PM3 method gets a major attraction due to the equation of this method. These interactions play important roles in the chemical reaction. So, the *Mimosa tenuiflora* bark got into strong focus of modern scientific investigation of skin treatment [4].

Table 1 Gibbs energy free for *Mimosa tenuiflora* structure.

Method	ΔG (Kcal/mol)
AM1	- 6005
PM3	- 6372

FTIR analyses

The FTIR results of *Mimosa tenuiflora* (tannins and flavonoids) is shown in Table 2 in where can be appreciated that these results are very similar between PM3 and AM1 methods. At 5697, 5647, 5485, 5102 and 4514 cm^{-1} corresponds to aromatic C-H signals (flavonoids). Between 4932–4912 cm^{-1} is assigned to OH stretching (flavonoid). The sign at 3480 and 3473 cm^{-1} is attributed to C=O and C=C (flavonoid) [5]. At 2790 and 2675 cm^{-1} corresponds to C=C bond (tannins), between 1332 and 1412 cm^{-1} is assigned to OH (tannins). From 375 to 366 cm^{-1} is attributed to OH out of plane (tannins). Finally the sign at 46, 38 and 33 cm^{-1} corresponds to different minerals present in the *Mimosa tenuiflora* [6-7].

Table 2 FTIR results of *Mimosa tenuiflora* (flavonoids and tannins) attributed to PM3 and AM1 method.

ASSIGNMENT	PM3 (FREQUENCIES CM^{-1})	AM1 (FREQUENCIES CM^{-1})
CH stretching (flavonoid)	5697, 5102, 4514	5647, 5485



OH stretching (flavonoid)	4912	4932
C=C (flavonoid)	3706, 3484	3684
C=O, C=C (flavonoid)	3480	3473
C=C (tannin)	2790	2675
C-C (flavonoid)	1845, 1613	1841
C-O (flavonoid)	1317	1296
OH (flavonoid and tannin)	1093	1060
OH (tannin)	1412	1332
OH out of plane (tannin)	375	366
Minerals (Zn, Cu, Mn, Mg, Fe)	46, 33	38

Electrostatic Potential

Electrostatic potentials were obtained through the application of the PM3 and AM1 methods, Figure 1 shows that the potentials have values of 0.555-0.067 and 1.001-0.070 eV, respectively, Both methods show that the nucleophilic regions (green color) are located in links OH of the flavonoid structure and tannins is due to the numerous phenol groups in the tannin structure. The main reaction of tannins is thought to be between the oxygen of the C=O bond (COOH group) in the tannins and the OH group of the flavonoids [8].

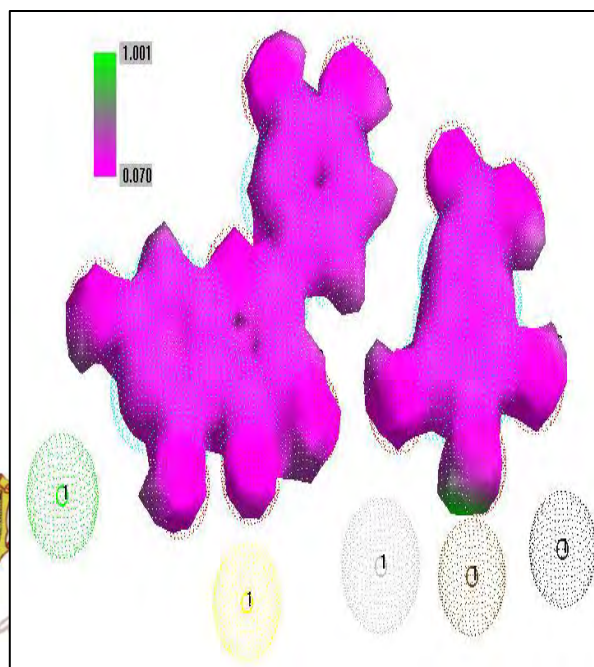
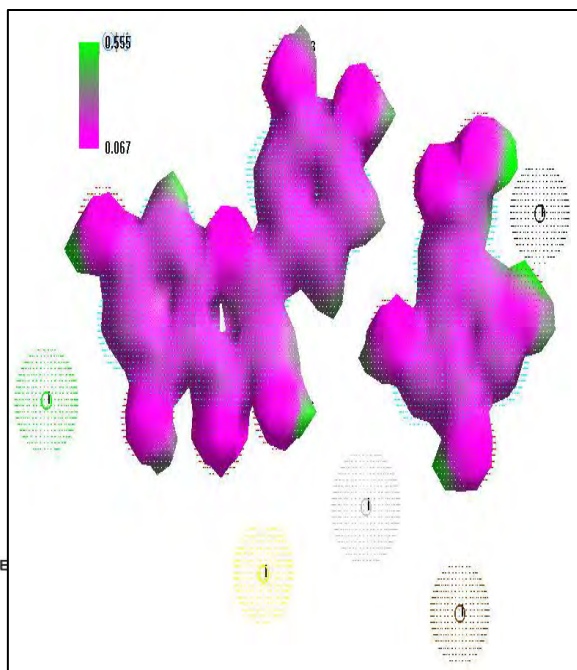




Figure 1 Electrostatic potential of *Mimosa tenuiflora* (flavonoids and tannins) using (a) PM3 and (b) AM1 method.

Conclusions

The high contents of flavonoids and tannins in the bark material are claimed to be responsible for potential wound-healing effects due to antimicrobial, anti-inflammatory and cicatrizing effects. It was determined by calculating the DG, molecular orbital and electrostatic potential that the reaction mechanism is through attractions by hydrogen bonds between the OH group of the flavonoids and the C=O group of tannins.

References

- [1] Camargo-Ricalde SL (December 2000). "[Description, distribution, anatomy, chemical composition and uses of *Mimosa tenuiflora*(Fabaceae-Mimosoideae) in Mexico]". *Rev. Biol. Trop.* (in Spanish; Castilian) **48** (4): 939–54.
- [2] Rivera-Arce E, Gattuso M, Alvarado R et al. (September 2007). "Pharmacognostical studies of the plant drug *Mimosae tenuiflorae* cortex". *J Ethnopharmacol* **113** (3): 400–8.



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

- [3] Usda A. National Genetic Resources Program. Germplasm Resources Information Network - (Grin) [4] Zippel J, Deters A, Hensel A. Arabinogalactans from *Mimosa tenuiflora* (Willd.) Poiret bark as active principles for wound-healing properties: Specific enhancement of dermal fibroblast activity and minor influence on HaCaT keratinocytes. *Journal of Ethnopharmacology*. 124, 391–396, 2009
- [5] Martínez M A. Flavonoides. Tesis de Doctor, Universidad de Antioquia, Colombia. 1-76, 2005
- [6] Nnaji N J N, Okoye C O B, Obi-Egbedi N O, Ezeokonkwo M A, Ani J. Spectroscopic Characterization of Red Onion Skin Tannin and It's use as Alternative Aluminium Corrosion Inhibitor in Hydrochloric Acid Solutions. *International Journal of Electrochemical Science*. 8, 1735 – 1758, 2013
- [7] Hernández-Ortega Y, González-Mosquera D M. Extracción y Caracterización Preliminar de Taninos a Partir de Boldoa Purpurascens Cav. *Revista Cubana De Química*. XIX(2), 52-54, 2007
- [8] Mrak E M, Stewart G F, Chichester C O. *Advances In Food Research*, Ed. Elsevier, 13, 190, New-York, USA

Aplicación del modelo de austin 1 (am1) en la determinación de propiedades estructurales de la glibenclamida y soluciones de glibenclamida/agua

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

Universidad Veracruzana

Nancy Liliana Delgadillo-Armendariz¹, Norma Aurea Rangel-Vázquez¹⁻², Francisco Rodríguez Félix

1. División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Ave. López Mateos # 1801 Ote. Fracc. Bona Gens CP. 20256 Aguascalientes, Aguascalientes, México.
2. Departamento de Metalmeccanica del Instituto Tecnológico de Querétaro. Ave Tecnológico esq Mariano Escobedo S/N Col. Centro CP76000 Qro. Qro.
3. Departamento de Investigación y Posgrado en Alimentos. Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales S/N Col. Centro, Hermosillo, Sonora, México

Resumen

Las propiedades de cualquier material polimérico están directa o indirectamente ligadas a su estructura molecular. Es decir, son una consecuencia de la estructuración de las macromoléculas que constituyen un determinado material y, en muchos casos, son un reflejo de los procesos dinámicos que se dan a escala molecular. En este trabajo se utilizó el método semi-empírico AM1 para obtener las propiedades estructurales de la Glibenclamida (G), conocida además como Gliburida, el cual es un medicamento hipoglucemiante oral de la clase de las sulfonilureas, ampliamente utilizado en el tratamiento de la diabetes mellitus tipo 2. Así como, soluciones de Glibenclamida/agua, para determinar el comportamiento de este fármaco y utilizarlo en sistemas de liberación controlada. En ambas estructuras (G y G/agua) se efectuaron análisis de DG, FTIR, potencial electrostático y propiedades QSAR.

Palabras claves. Glibenclamida, AM1, DG, FTIR, QSAR

Introducción

En la actualidad existen numerosos métodos experimentales para determinar la estructura molecular de una sustancia. En principio se pueden considerar tres tipos de métodos de cálculos teóricos: Los métodos *ab initio*, los semiempíricos y los de mecánica molecular. El modelado molecular continúa su evolución aplicando una gran variedad de métodos computacionales al problema de identificar las complejas relaciones existentes entre estructuras moleculares y actividades biológicas en términos de interacciones entre los átomos constituyentes. La introducción de nuevos métodos de cálculos y de ordenadores cada vez más potentes, generarán sin dudas nuevos resultados que culminarán con la obtención de nuevas estructuras cada vez más potentes y selectivas [1]. El objetivo del método AM1, es tener una teoría que pueda dar energías de enlace con precisión química (un error de 1 kcal/mol) y que pueda ser utilizada para grandes moléculas. La parametrización se realiza de tal manera que se obtengan buenos valores de la entalpía estándar de formación en fase gas a 25°C [2].



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

La glibenclamida, conocida además como gliburida, es un medicamento hipoglucemiante oral de la clase de las sulfonilureas, se utiliza en el tratamiento de la diabetes mellitus tipo 2. Para marzo del año 2007, la glibenclamida era uno de dos hipoglucemiantes orales incluidos en la *Lista de Medicamentos Esenciales de la OMS*. Se vende comercialmente en dosis de 1,25 mg, 2,5 mg y 5 mg. También se presenta en combinación con la metformina. La glibenclamida bloquea los canales de potasio dependientes de ATP que hay en las membranas de las células pancreáticas beta, provocando despolarización, entrada de calcio y liberación de insulina. La glibenclamida disminuye además la glucogenólisis hepática y la gluconeogénesis [3].

Metodología

El proceso de optimización de las estructuras utilizadas en este trabajo se efectuó mediante el método AM1, porque genera una estructura de menor energía (DG) incluso cuando la estructura inicial está muy lejos de la estructura mínima [4]. El FTIR se obtuvo seleccionando en el menú Compute, vibracional, rotacional opción, una vez concluido este análisis, utilizando la opción vibracional espectro del patrón de espectro FTIR. HyperChem software muestra el potencial electrostático como un trazado cuando se selecciona la opción correspondiente en el cuadro de diálogo trama de contorno. Elija los valores para el contorno de la partida y el incremento de contorno para que se puede observar el mínimo (típicamente sobre -0.5 para moléculas orgánicas polares) y para que aparezca la línea de potencial cero [5].

Resultados y discusiones

En la tabla 1 se muestran los valores determinados de las principales propiedades de la glibenclamida pura y con diferentes relaciones de agua mediante el modelo Austin 1. Se observa que la energía libre de Gibbs (DG) se incrementa determinándose que la disolución es espontánea conforme se incrementa la cantidad de agua. Además, se aprecia que el valor del log P se va convirtiendo en un valor más positivo lo cual comprueba que existe afinidad para llevar a cabo la disolución.



Tabla 1 Propiedades QSAR de la glibenclamida y glibenclamida/agua

Glibenclamid a: agua / Propiedad	1:0	1:3	1:6	1:20
DG	-5978.12	- 6722.79	-7086.34	-10527.53
Área superficial	949.94	1081.97	1050	1404.98
Volumen	1572.34	1769.33	1877.75	2589.70
Masa (amu)	470.56	524.61	578.65	830.87
Log P	-0.52	2.30	5.12	18.27

En la tabla 2, se muestran las principales asignaciones de FTIR de la glibenclamida y glibenclamida/agua, en donde se aprecia los desplazamientos en las asignaciones como efecto del incremento del agua en la disolución. También se aprecia que se incrementa el número de asignaciones en los enlaces C-C, C-N, C-S y C-O, respectivamente.

Tabla 2 Principales asignaciones de FTIR de la glibenclamida y glibenclamida/agua

Glibenclamid a:agua Asignación	1:0	1:3	1:6	1:20
CH, NH	4298, 3912	4314, 4101	4319, 4184	4330, 4213
CH (1° anillo)	-----	3829	3872	3915
OH	-----	3502	3529, 3389	3562, 3466
C=C (1° anillo)	3523	3568	3628	3671
CH balanceo	3315	3319, 3078	3109	3141
NH, OH	3187	3225	3246	3321
S=O	2815	2783	2715	2655
C=C (2° anillo)	2741	2827	2961	3013
C-C	2495	2430, 2376	2437	2442
C-C, C-N	2212	2266, 2097	2274	2287
C=O	1850	1903	1938	1996, 1920



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

C-C, C-N, C-	1365	1412, 1045	1423	1405
S, C-O				
O-H	-----	1045	1092	1109
O-H, N-H	-----	396	548, 619	756, 701
fuera del plano				

En la figura 1 se aprecian los potenciales electrostáticos determinados mediante el método de AM1, en donde se observa que la figura 1(a) los grupos C=O y S=O presentan las regiones electrofílicas, es decir, aquellas regiones en donde habría mayor probabilidad para la formación de enlaces debido a la electronegatividad presente en estos enlaces. Mientras que en la figuras 1(b, c y d) se muestra que al incrementar el agua el valor del potencial va disminuyendo, además de que los grupos OH del agua atacan a la glibenclamida en los grupos CH llevando a cabo la disolución correspondiente.

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

Universidad Veracruzana

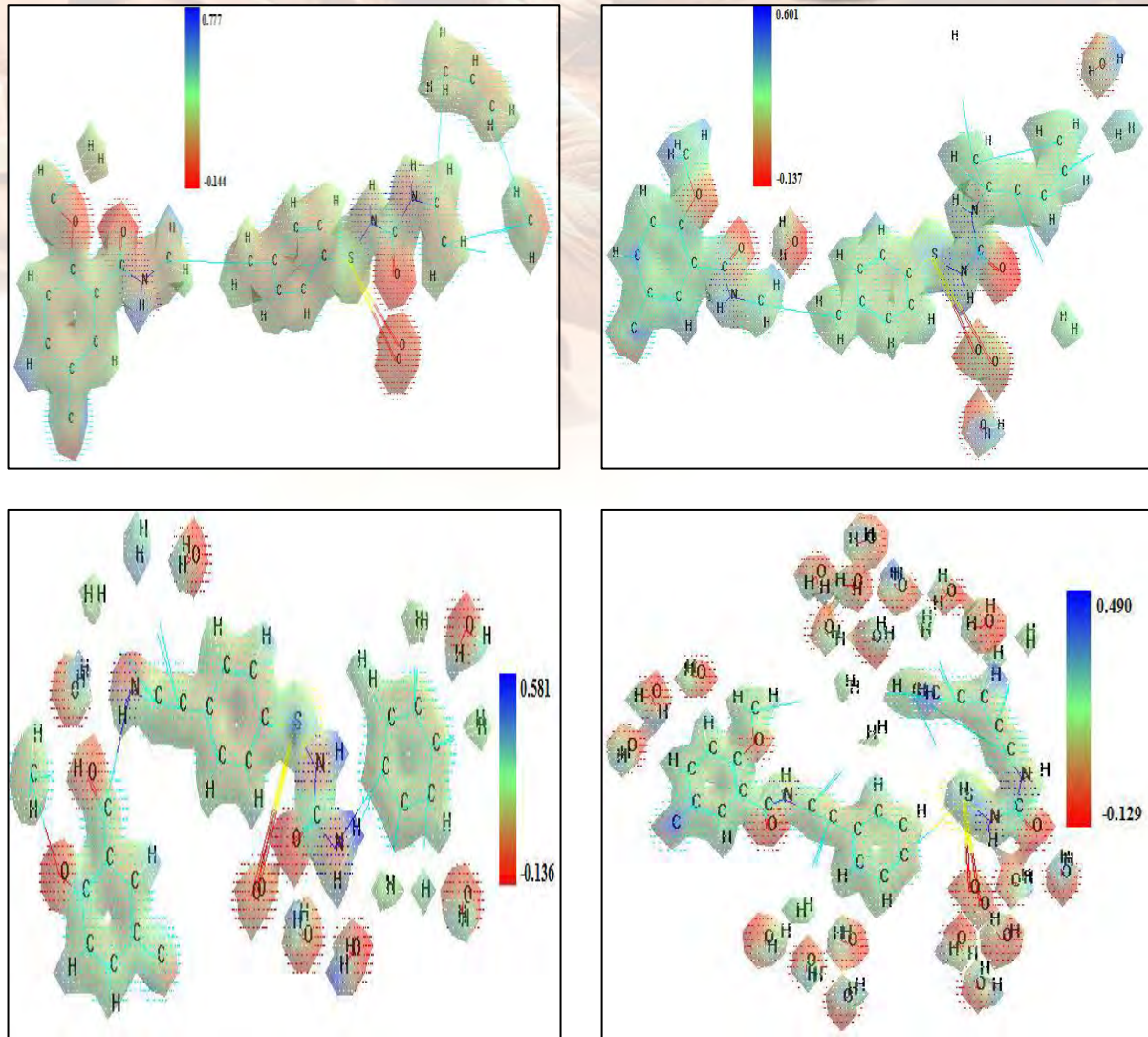


Figura 1 Potenciales electrostáticos de la glibenclamida:agua en diferentes relaciones (a)1:0, (b) 1:3, (c) 1: 6 y (d) 1:20, respectivamente.



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Conclusiones

Se determinó mediante la DG que el proceso de disolver la glibenclamida en agua es espontáneo con el incremento de agua debido a que se va aumentando el valor negativo. Con el log P y los potenciales electrostáticos se concluyó que existe una afinidad entre el agua y la glibenclamida debido a la atracción de los grupos OH del agua con los CH de la glibenclamida y los C=O de la glibenclamida con el ion H del agua, respectivamente.

Referencias

- [1] <http://www.fq.uh.cu/investig/lqct/imagenes2/disenio.pdf>
- [2] http://experimentacion-qf.webs.com/espect_hidrocarburos/fundamento.html
- [3] Monami M, Luzzi C, Lamanna C, Chiasserini V, Addante F, Desideri CM, Masotti G, Marchionni N, Mannucci E (2006). «Three-year mortality in diabetic patients treated with different combinations of insulin secretagogues and metformin». *Diabetes Metab Res Rev* **22** (6): pp. 477–8
- [4] Usda A. National Genetic Resources Program. Germplasm Resources Information Network - (Grin)
- [5] Rivera-Arce E, Gattuso M, Alvarado R, Zárate E, Agüero J, Feria I, Lozoya X. Pharmacognostical Studies Of The Plant Drug *Mimosae Tenuiflorae* Cortex. *Journal of Ethnopharmacology*. 113, 400–408, 2007

Caracterización estructural de la metformina y soluciones de metformina/agua mediante métodos híbridos de química computacional.

Nancy Liliana Delgadillo-Armendariz¹, Norma Aurea Rangel-Vázquez¹⁻², Francisco Rodríguez Félix

1. División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Ave. López Mateos # 1801 Ote. Fracc. Bona Gens CP. 20256 Aguascalientes, Aguascalientes, México.
2. Departamento de Metalmeccanica del Instituto Tecnológico de Querétaro. Ave Tecnológico esq Mariano Escobedo S/N Col. Centro CP76000. Qro. Qro
3. Departamento de Investigación y Posgrado en Alimentos. Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales S/N Col. Centro, Hermosillo, Sonora, México

Resumen

La química computacional utiliza los resultados de la química teórica, incorporados en algún software para calcular las estructuras y las propiedades de moléculas y cuerpos sólidos. Es ampliamente utilizada en el diseño de nuevos medicamentos y materiales. En este trabajo, se caracterizó la Metformina, o el preparado comercial clorhidrato de metformina, el cual es un fármaco antidiabético de aplicación oral del tipo biguanida. Se utiliza comúnmente en el tratamiento y la prevención de la diabetes mellitus tipo 2, también conocida como diabetes no insulino dependiente. Así mediante la aplicación de la combinación de los métodos AMBER y AM1 se obtuvieron la energía libre de Gibbs (DG) para obtener la estructura más estable, así como las principales señales de FTIR, las propiedades QSAR y los potenciales electrostáticos de ambos sistemas para aplicarlo posteriormente en sistemas de liberación controlada.

Palabras claves. Metformina, Caracterización, AM1, AMBER

Introducción

La metformina, o el preparado comercial clorhidrato de metformina, es un fármaco antidiabético de aplicación oral del tipo biguanida [1]. Se utiliza comúnmente en el tratamiento y la prevención de la diabetes mellitus tipo 2, también conocida como diabetes no insulino dependiente, particularmente en pacientes con sobrepeso, así como en niños [2] y personas que presentan una función renal normal. Se indica por sí sola como adyuvante del ejercicio físico y la dieta en pacientes cuya hiperglicemia no puede ser controlada sólo con modificaciones en la dieta [1]. La metformina es tan efectiva reduciendo los niveles elevados de glucosa en sangre como las sulfonilureas, las tiazolidinedionas y la insulina [3]. A diferencia de muchos otros antidiabéticos, por sí sola, la metformina no produce hipoglucemia. La metformina también reduce los niveles de LDL y triglicéridos circulantes en la sangre y puede ayudar a perder peso [4]. La metformina se administra por vía oral donde su absorción es lenta e incompleta y ocurre principalmente en el intestino delgado [5]. Después de su absorción gastrointestinal, se distribuye rápidamente a los tejidos corporales periféricos (300–1000 L

después de una sola dosis oral) debido a que prácticamente no se une a las proteínas plasmáticas [6].

No es metabolizada en el hígado o el tracto gastrointestinal, por lo que se excreta inalterada a través del riñón (el 90% en aproximadamente 12 horas), con una vida media de eliminación que fluctúa entre 1,5 y 4,5 horas por lo que debe administrarse 2 a 3 veces al día [6].

Metodología

El proceso de optimización de las estructuras utilizadas en este trabajo se efectuó mediante la combinación de los métodos AMBER/AM1, porque genera una estructura de menor energía (DG) incluso cuando la estructura inicial está muy lejos de la estructura mínima [7]. El FTIR se obtuvo seleccionando en el menú Compute, vibracional, rotacional opción, una vez concluido este análisis, utilizando la opción vibracional espectro del patrón de espectro FTIR. HyperChem software muestra el potencial electrostático como un trazado cuando se selecciona la opción correspondiente en el cuadro de diálogo trama de contorno. Elija los valores para el contorno de la partida y el incremento de contorno para que se puede observar el mínimo (típicamente sobre -0.5 para moléculas orgánicas polares) y para que aparezca la línea de potencial cero [8].

Resultados y discusiones

La tabla 1 muestra que la energía libre de Gibbs para la metformina pura y metformina/agua se lleva a cabo de manera espontánea debido al valor negativo obtenido, el cual se incrementa proporcionalmente con la cantidad de agua en la solución. También se muestran los resultados de las propiedades QSAR (Área, volumen, masa y log p), en donde el coeficiente de reparto (log P) indica el carácter hidrófobo de los diferentes relaciones de metformina/agua, es decir se comprueba la existencia de una mayor tendencia a disolverse en disolventes polares (como el agua). Los coeficientes de partición o reparto son usados, por ejemplo, para estimar la distribución de fármacos en el cuerpo. Los fármacos con elevados coeficientes de partición son hidrófobos.

Tabla 1 Propiedades calculadas de la metformina y metformina/agua mediante simulación computacional.

Metformina : Agua	DG (Kcal/mol)	AREA (Å ²)	VOLUME N (Å ³)	MASA (uma)	LOG P
-------------------	---------------	------------------------	----------------------------	------------	-------



1 : 0	- 1568.68	381.44	571.31	129.16	0.35
1 : 3	- 2363.27	441.19	690.55	183.21	2.78
1 : 6	- 3027.72	551.59	872.49	237.26	5.20
1 : 20	- 6142.84	784.83	1447.87	489.47	16.53

En la figura 1, se observan los potenciales electrostáticos de la metformina pura (1a) y metformina:agua (1b, 1c y 1d). Se aprecia que la metformina se diluye más fácilmente con un incremento de moléculas de agua debido a la formación de puentes de hidrógeno que se forman entre los enlaces NH, CH y OH de la metformina con el agua, respectivamente. Además, se aprecia que el potencial se va haciendo más positivo lo que comprueba el carácter hidrofóbico de la metformina obtenido con el log P.

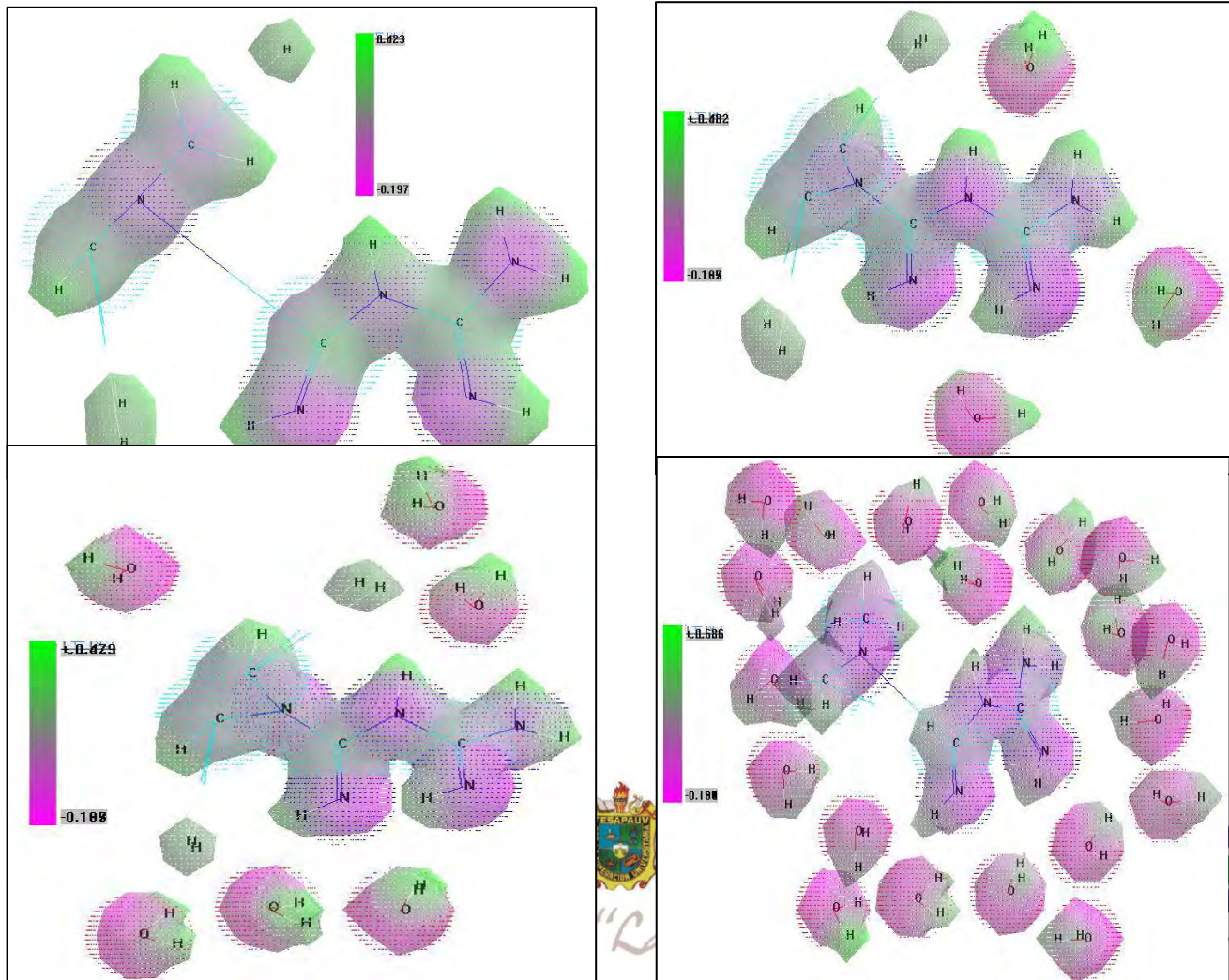




Figura 1 Potenciales electrostáticos de la metfomina (a) y metformina:agua (1:3, 1:6 y 1:20).

En la tabla 2, se presentan los resultados de los análisis de FTIR en las diferentes relaciones de metformina y metformina agua, en donde se aprecia que las principales señales se localizan en un rango de 4328 – 4527 cm^{-1} el enlace CH₂, a 3884, 3470, 3433, 3414 cm^{-1} correspondiente al NH de estiramiento simétrico, mientras que de 3410 a 3375 cm^{-1} se atribuyen al estiramiento del enlace NH. Las señales del agua se observan de 3543 – 3491 cm^{-1} , a 1880 se encuentra el estiramiento simétrico y finalmente de 579-572 cm^{-1} se localiza la señal fuera del plano.

Tabla 2 Principales asignación des de FTIR de la metformina pura (1:0) y metfomina:agua (1:3, 1:6 y 1:20, respectivamente)

Asignación	1:0	1:3	1:6	1:20
CH ₂	-----	4328	4329	4527
NH ₂ est. Simétrico	3884	3414	3470, 3433	3469
OH (agua)	-----	3491, 3414	3574, 3470	3572, 3543
NH estiramiento	3410	3382	3371	3375
CH estiramiento	3249	3324	3325, 3277	3140, 3009
C=N	2137, 1860	1880	1880	1863
OH (agua) est. simétrico	-----	1880	1880	1863
C-N	1544, 1457, 1042	1599, 1443	1603, 1449	1614
N-H	1213	1284	1277	1492, 1263
N-H fuera del plano	812	806	856	887
OH fuera del plano	-----	806, 771	856	858, 836
CH fuera del plano	730	-----	786	743



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

N-H, C-H	680	-----	676	647
OH fuera del plano	-----	572	569	579

Conclusiones

Se determinaron las señales características mediante FTIR en donde se observaron desplazamiento de las señales debido al incremento en la cantidad de agua con respecto a la metformina, lo cual se corroboró debido a que el valor del log P se incrementa además de que los potenciales muestran la formación de enlaces lo que concluye que existe una afinidad del fármaco con el agua.

Referencias

- [1] Basak S Ch, Kumar K S y Ramalingan M. Design and release characteristics of sustained release tablet containing metformin HCl. *Revista Brasileira de Ciencias Farmaceuticas*. 44(3), 477-483, 2008
- [2] Sperling M A. Clínicas Pediátricas de Norteamérica: Diabetes mellitus en la infancia. 6, 1691, 2005, Elsevier, España.
- [3] Kirpichnikov D, McFarlane S I, Sowers J R Metformin: an update. *Ann Intern Med* 137(1), 25-33, 2002
- [4] Guimaraes C et al. Tolerability and effectiveness of fluoxetine, metformin and sibutramine in reducing anthropometric and metabolic parameters in obese patients. *Arq Bras Endocrinol Metab*. 50(6), 2006
- [5] Cuesta G Fanny, Holguin M Gloria, Archbold J R et al. Bioequivalence of two metformin formulations iatreia. *Rev.Fac.Med.Univ*.
- [6] Flórez J, Armijo J A, Mediavilla A. *Farmacología humana* (4ta edición). 396, 2004, Elsevier, España. pp.
- [7] Usda A. National Genetic Resources Program. Germplasm Resources Information Network - (Grin)



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

[8] Rivera-Arce E, Gattuso M, Alvarado R, Zárate E, Agüero J, Feria I, Lozoya X. Pharmacognostical Studies Of The Plant Drug *Mimosae Tenuiflorae* Cortex. *Journal of Ethnopharmacology*. 113, 400–408, 2007

Análisis de la polimerización radicalica por transferencia de átomo activada por microondas de metacrilato de metilo y estireno usando herramientas de modelación.

Porfirio López Domínguez, Eduardo Vivaldo Lima*.

¹Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, México D.F., México. vivaldo@unam.mx

RESUMEN Se analizó el efecto microondas en la polimerización ATRP usando dos modelos: el primero toma en cuenta la generación de radicales a partir del monómero; el segundo toma en cuenta cambios de temperatura en el sistema. Ambos modelos se compararon con datos experimentales de polimerizaciones ATRP de estireno (St por sus siglas en inglés de Styrene) y metacrilato de metilo (MMA por sus siglas en inglés de methyl methacrylate).

1. Introducción

Con el fin de obtener productos poliméricos más homogéneos se han desarrollado técnicas de síntesis controladas (CRP por sus siglas en inglés de Control Radical Polymerizations). Las más importantes son: Polimerización Radicalica por Transferencia de Átomo (ATRP por sus siglas en inglés de Atom Transfer Radical Polymerization); Polimerización Radicalica Mediada por Nitróxidos (NMR por sus siglas en inglés de Nitroxide Mediated Radical Polymerization); y Polimerización por Transferencia de Adición-Fragmentación Reversible (RAFT por sus siglas en

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™


PEMEX
PETROQUIMICA


CICY


FESAPALV
FACULTAD DE QUÍMICA
UNIVERSIDAD VERACRUZANA


CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología







Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

Universidad Veracruzana

inglés de Reversible Addition-Fragmentation Transfer). En el caso de ATRP se usa un sistema de iniciación que consta de un iniciador y catalizador, que comúnmente es un haluro de alquilo, que experimenta una reacción reversible que proporciona control al sistema de polimerización [1]. Una desventaja de las polimerizaciones controladas es el hecho de que la rapidez de polimerización es baja en comparación con las correspondientes síntesis convencionales (Iniciador y monómero) ambas mediante calentamiento convencional (CH por sus siglas en inglés de Conventional Heating). Una manera de revertir esta desventaja es usar un reactor de microondas para acelerar la reacción [2-4]. A los resultados que se obtienen mediante irradiación por microondas y que son diferentes a los resultados obtenidos mediante CH se le denomina "efecto microondas". Recientemente, algunos investigadores han mostrado que el "efecto microondas" es puramente térmico, es decir, que las mejoras en la rapidez de polimerización son debidos a gradientes de temperatura en el reactor [5-6]. Esta situación ha llevado a un debate sobre el verdadero efecto del calentamiento en microondas (MWH por sus siglas en inglés de Microwave Heating), es decir, si las mejoras se deben a una modificación en el esquema de polimerización o si el efecto es puramente térmico. Es debido a esta discusión que se propusieron dos modelos. El primero de ellos, el cual denominaremos Modelo 1, toma en cuenta la generación de radicales a partir del monómero, es decir, un monómero produce dos radicales, y el segundo, denominado Modelo 2, toma en cuenta variaciones de temperatura en el sistema.

También se realizaron algunas simulaciones combinando ambos modelos. Para facilitar los cálculos numéricos se usó el paquete de simulación Predici, de CiT. Con esta herramienta se pueden realizar análisis de sensibilidad para evaluar el comportamiento de los sistemas bajo irradiación por microondas y contrastar con resultados experimentales.

2. Modelado

En la tabla 2.1 se muestra el esquema de polimerización para ATRP que se usó en este estudio y que se implementó en el software Predici de CiT. En Predici se usan los *pasos* ("steps" en inglés) para cada reacción con su respectiva constante cinética de rapidez. El *paso 2* toma en cuenta la generación de radicales a partir del monómero debido a la irradiación por microondas [7]. Se incluyeron los *pasos 9 a 12* ya que en algunas polimerizaciones existen períodos de inducción que pueden atribuirse a la presencia de oxígeno o impurezas [3]. El modelo 1 toma en cuenta la generación de radicales primarios a partir del monómero (*paso 2* de la tabla 2.1). El modelo 2 toma en cuenta cambios de temperatura en escalón a una temperatura final, T_f , a cierto tiempo de la reacción. Se tomaron en cuenta los efectos difusionales de acuerdo con la teoría del volumen



libre, donde (V_f) y (V_{f0}) son los volúmenes libre del sistema al tiempo t y t_0 , respectivamente. (ki^0) es la constante de rapidez (para $i=a, b, ir, p, pz, tc, td$), (α_k) es el coeficiente de expansión térmica, (T_{gk}) es la temperatura de transición vítrea y (φ_k) es la fracción de volumen del componente k en el sistema. El peso molecular, \overline{M}_n , y dispersión de masa molar, \mathcal{D} , se calcularon en términos de los momentos de las poblaciones de polímero (durmiente, vivo y muerto).

$$ki = ki^0 \exp \left[-\beta i \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (1) \quad V_f = 0.025 + \sum_{k=1}^{\# \text{ de componentes}} \alpha_k (T - T_{gk}) \varphi_k \quad (2)$$

Tabla 2.1 Implementación del modelo en Predici

Reacción	<i>paso</i>	Nombre del <i>paso</i>	Constante cinética de rapidez	# Paso
Iniciación	$RX+C \leftrightarrow R^*+XC$	<i>Reversible reaction</i>	k_a, k_b	1
Iniciación promovida por microondas	$M \rightarrow 2Mic^*$	<i>Elemental reaction</i>	k_{ir}	2
Primera propagación	$R^* + M \rightarrow P(1)$	<i>(Anionic) initiation step</i>	k_p	3
Primera propagación	$Mic^* + M \rightarrow P(1)$	<i>(Anionic) initiation step</i>	k_p	4
Propagación	$P(s) + M \rightarrow P(s+1)$	<i>Propagation</i>	k_p	5
Desactivación	$P(s) + XC$ $\rightarrow PX(s)+C$	<i>Change</i>	k_b	6
Activación	$PX(s) + C \rightarrow P(s)+C$	<i>Change</i>	k_a	7



Terminación	$P(s) + P(r) \rightarrow D(r+s)$ $P(s) + P(r) \rightarrow D(s) + D(r)$	<i>Combination/ Disproportionation</i>	k_{tc} k_{td}	8
Inhibición de los radicales primarios	$R^* + Z \rightarrow RZ^*$	<i>Elemental</i>	k_z	9
Inhibición del polímero vivo	$P(s) + Z \rightarrow PZ(s)$	<i>Change</i>	k_z	10
Propagación del radical inhibido	$RZ^* + M \rightarrow P(1)$	<i>(Anionic) initiation step</i>	k_{pz}	11
Propagación del polímero inhibido	$PZ(s) + M \rightarrow P(s+1)$	<i>Propagation (copolymer)</i>	k_{pz}	12

3. Resultados y Discusiones

Se analizaron 4 casos experimentales como se muestra en la tabla 3.1. Los casos 1 y 2 corresponden a la polimerización ATRP de MMA a 69°C con EBB/CuCl/PMDETA en DMF mediante CH y MWH, respectivamente. El caso 1 sirvió para ajustar constantes cinéticas. Los perfiles de conversión vs tiempo, peso molecular vs conversión, y dispersión de masa molar vs conversión se muestran en la figura 3.1. En la figura 3.1 a) se aprecia que la rapidez de polimerización mediante MWH es mayor en comparación con CH, así mismo el período de inducción es menor mediante MWH en comparación con CH. El Caso 2 se abordó con ambos modelos (1 y 2) ver tabla 3.2.

Los mejores resultados se obtuvieron con la simulación 2e que es una combinación de los modelos 1 y 2. Los casos 3 y 4 representan la polimerización ATRP en masa de Sty a 95 °C con EBP/CuBr/PMDETA mediante CH y MWH, respectivamente. Las simulaciones se presentan en la figura 3.2 de acuerdo con las condiciones presentadas en la tabla 3.3. Los mejores resultados se obtuvieron con el modelo 2.

Tabla 3.1 Condiciones experimentales para la polimerización ATRP de St y MMA bajo CH y MWH.



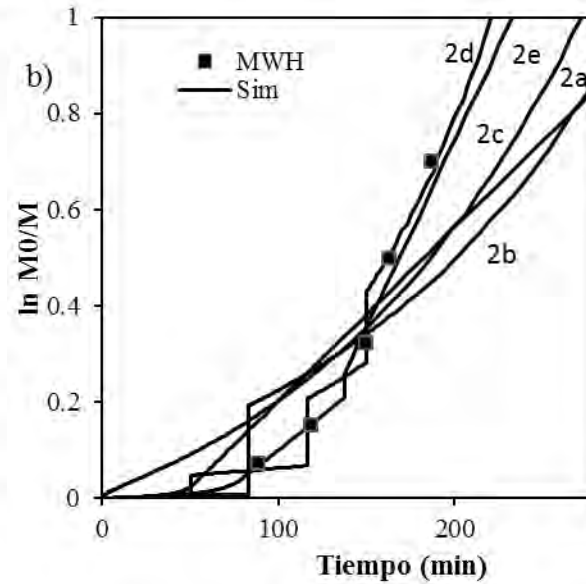
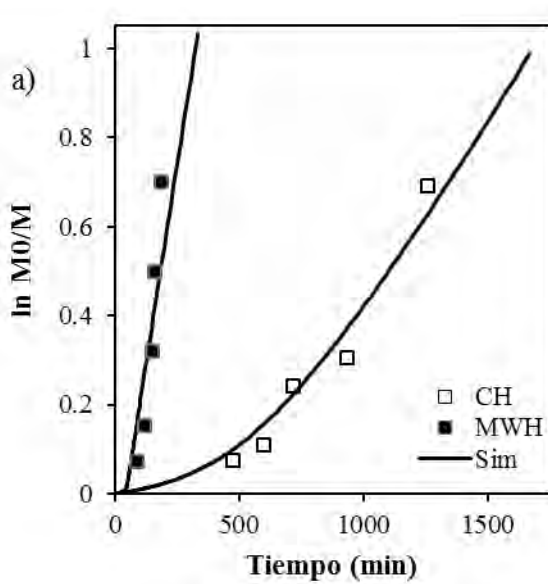
Caso	Calentamiento	Monómero	Iniciador/Catalizador	Solvente	[M]/[RX]/[C]	S/M (v/v)	T (°C)	Potencia (W)	Referencia
1	CH	MMA	EBB/CuCl/PMDETA	DMF	2400/1/2	1/5	69	0	[8]
2	MWH	MMA	EBB/CuCl/PMDETA	DMF	2400/1/2	1/5	69	360	[8]
3	CH	Sty	EBP/CuBr/PMDETA	Bulk	400/1/1	0	95	0	[2]
4	MWH	Sty	EBP/CuBr/PMDETA	Bulk	400/1/1	0	98	80	[2]

Tabla 3.2 Parámetros para las simulaciones del caso 2.

Simulación	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final, T _f (°C)	Tiempo cambio (min)	del k _{ir} (s ⁻¹)
2 ^a	69	69	0	2×10 ⁻⁸
2b	69	230	83.3	0
2c	69	215	0	0
2d	69	110, 230, 340	50, 116.7, 150	0
2e	69	125	137.5	1.35×10 ⁻⁸

Tabla 3.3 Parámetros para las simulaciones del caso 4.

Simulación	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final, T _f (°C)	Tiempo cambio (min)	del k _{ir} (s ⁻¹)
4a	98	98	0	1×10 ⁻⁶
4b	98	180	3000	0
4c	98	170	5000	1×10 ⁻¹²



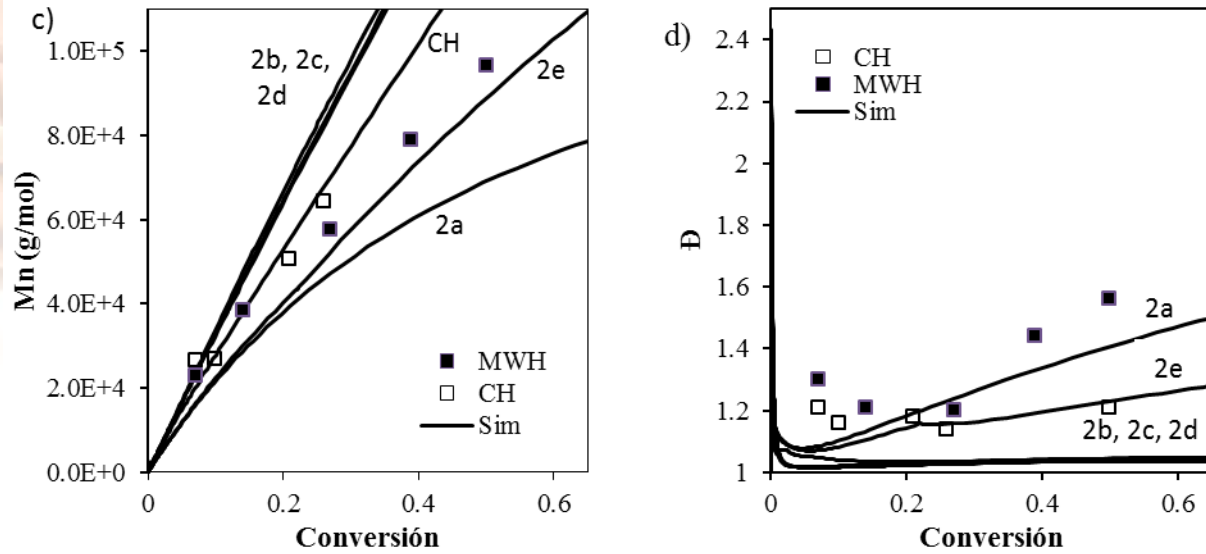
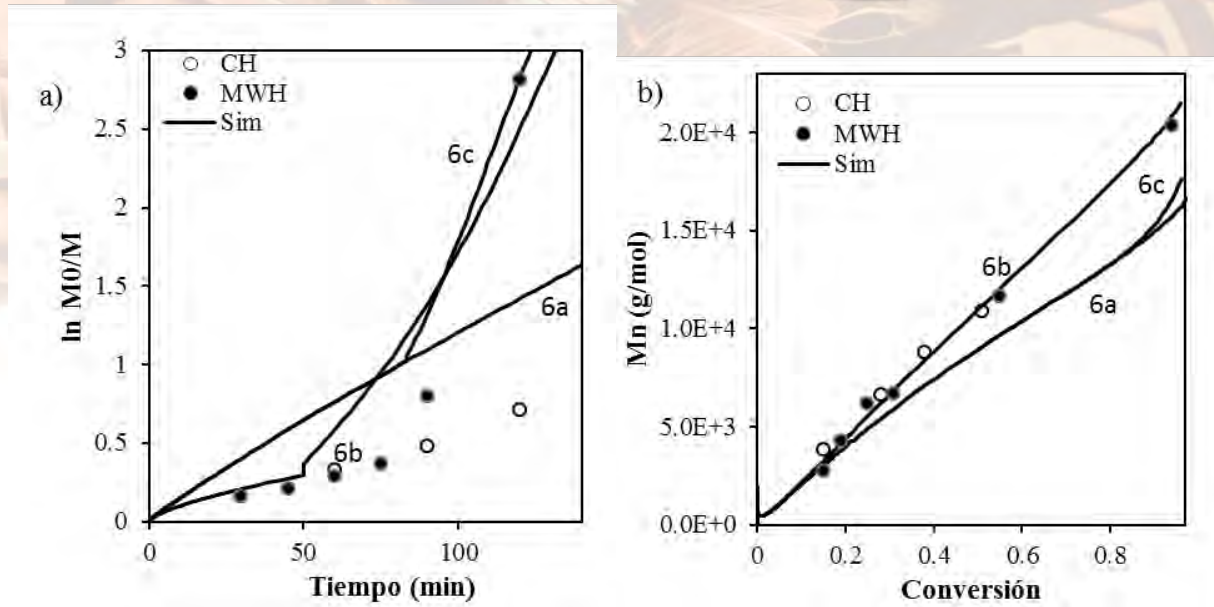


Figura 3.1 Simulaciones de los casos 1 y 2 de la tabla 3.1. (Caso 1, □) (Caso 2, ■)



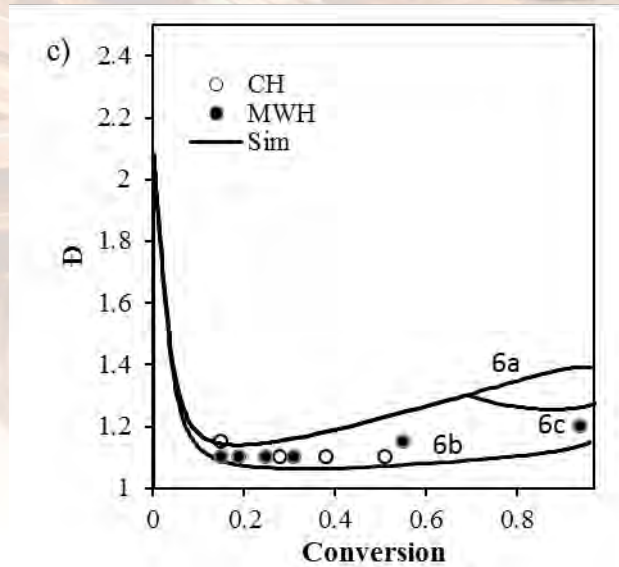


Figura 3.2 (Caso 3, ○) and MI (Caso 4, ●)

Conclusiones

Se implementaron dos modelos para analizar el efecto microondas en la polimerización ATRP de St y MMA. Los resultados se compararon con datos experimentales. Los mejores resultados se obtuvieron con una combinación de ambos modelos.

Referencias

- [1] O. Delgadillo-Velazquez, E. Vivaldo-Lima, I. A. Quintero-Ortega, S. Zhu, Effects of diffusion-controlled reactions on atom transfer radical polymerization, *AIChE J.*, 48, 2597-2608 (2002).
- [2] P. Marcasuzaa, S. Reynaud, B. Grassl, H. Preud'homme, J. Desbrières, M. Trchová, O. F. X. Donard, Microwave synthesis: An alternative approach to synthesize conducting end-capped polymers, *Polymer*, 52, 33-39 (2011).
- [3] C. Hou, Z. Guo, J. Liu, L. Ying, D. Geng, Atom transfer radical polymerization of acrylonitrile under microwave irradiation, *J. Appl. Polym. Sci.*, 104, 1382-1385 (2007).
- [4] S. Delfosse, Y. Borguet, L. Delaude, A. Demonceau, Single-mode microwave-assisted atom transfer radical polymerization catalyzed by [RuCl₂(p-cymene)(PCy₃)], *Macromol. Rapid Commun.*, 28, 492-503 (2007).
- [5] Y. Kwak, R. T. Mathers, K. Matyjaszewski, Critical evaluation of the microwave effect on radical (co)polymerizations, *Macromol. Rapid Commun.* 33, 80-86 (2012).
- [6] Y. Sugihara, M. Semsarilar, S. Perrier, P. B. Zetterlund, Assessment of the influence of microwave irradiation on conventional and RAFT radical polymerization of styrene, *Polym. Chem.*, 3, 2801-2806 (2012)



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

[7] J. C. Hernández-Ortiz, G. Jaramillo-Soto, J. Palacios-Alquisira, E. Vivaldo-Lima, Modeling of polymerization kinetics and molecular weight development in the microwave-activated RAFT polymerization of styrene *Macromol. React. Eng.*, 4, 210-221 (2010).

[8] Z. Cheng, X. Zhu, M. Chen, J. Chen, L. Zhang, Atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate with low concentration of initiating system under microwave irradiation, *Polymer*, 44, 2243-2247 (2003).

Agradecimientos

Se agradece al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal (ICYTDF), Proyecto PICSA11-56 por financiamiento al proyecto.

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

Universidad Veracruzana

Hacia la modelación de la síntesis de hidrogeles a partir de HEMA con DEGDMA y otros entrecruzantes: comparación con datos experimentales.

Porfirio López Domínguez, Lizeth Espinosa Pérez, Julio César Hernández Ortiz, Eduardo Vivaldo Lima*.

Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, México D.F., México. vivaldo@unam.mx

RESUMEN Se estudió la cinética de la copolimerización RAFT con entrecruzamiento para la formación de hidrogeles. El modelo Hernández-Ortiz-Vivaldo-Lima (HO-VL) toma en cuenta que el polímero reticulado puede experimentar varias reacciones simultáneas tales como de propagación y de transferencia (aproximación multifuncional) [5]. Se obtuvieron perfiles de conversión vs tiempo, así como peso molecular en masa, fracción gel y densidad de entrecruzamiento vs conversión para varios casos. Algunos resultados se compararon con datos experimentales.

1. Introducción

Los hidrogeles presentan una naturaleza porosa así como afinidad a ambientes acuosos. La biodegradabilidad de estos materiales puede ser promovida por el alto contenido de agua, así como una naturaleza fisicoquímica similar a la que presentan las células. Debido a estas características, estos materiales han sido utilizados en el área de liberación controlada de fármacos. Los monómeros más ampliamente usados en la síntesis de hidrogeles con aplicaciones biomédicas y farmacéuticas son los metacrilatos [1]. El 2-Hidroxietil metacrilato (HEMA por sus siglas en inglés de 2-hydroxyethyl methacrylate) se utiliza en estas áreas debido a su biocompatibilidad y bidegradabilidad, lo que hace que el organismo humano tolere muy bien a este compuesto [2]. También se ha utilizado en el área de investigación de liberación de



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

fármacos, utilizando como entrecruzantes el dimetilacrilato de etilenglicol (EGDMA por sus siglas en inglés de ethylenglycol dimethacrylate) [2], dimetacrilato de dietilenglicol (DEGDMA por sus siglas en inglés de diethylene glycol dimethacrylate) [1], [3]. La heterogeneidad de los hidrogeles utilizados en el área de sistemas de liberación de fármacos, es un factor importante que se debe controlar, debido a que cambios pequeños en este factor puede provocar cambios significativos en los diámetros de los poros y por lo tanto, en la liberación del fármaco [2]. Una técnica que se utiliza para la obtención de hidrogeles con una menor heterogeneidad es mediante la Polimerización Radicálica Controlada (CRP por sus siglas en inglés de Controlled

Radical Polymerization), en específico mediante la Polimerización Radicálica por Transferencia de Cadena con Adición Fragmentación Reversible (RAFT por sus siglas de Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer) obteniéndose así hidrogeles con estructuras más homogéneas [4]. El objetivo de este trabajo es simular la cinética de copolimerización con entrecruzamiento de HEMA/EGDMA en presencia de un controlador RAFT basado en el concepto de una molécula polimérica multifuncional, aproximación recientemente desarrollada por nuestro grupo de trabajo (Modelo HO-VL) [5].

2. Modelado

Las reacciones principales involucradas en la formación del polímero reticulado se presentan en la tabla 2.1. En el modelo HOVL se considera un polímero con 5 funcionalidades, $R_{m,r,p,x,f}$ (ver figura 2.1); m es el número de unidades monoméricas; r es el número de centros radicales activos; p el número de agentes A del agente RAFT; x número de grupos A del agente RAFT unidos a dos segmentos de polímero; y f es el número de grupos AB del agente RAFT anclados al monómero.



Tabla 2.1 Reacciones implicadas en la copolimerización RAFT con entrecruzamiento

Reacción	Ecuación
Descomposición del iniciador	$I \xrightarrow{k_d} 2R_{in}^{\bullet}$
Propagación	$R_{m,r,p,x,f} + M \xrightarrow{r^k_p} R_{m+1,r,p,x,f}$
Transferencia reversible de cadena al agente RAFT (pre-equilibrio)	$R_{m,r,p,x,f} + AB \xrightleftharpoons[(f+1)k_{-add}]{(r)k_{add}} R_{m,r-1,p,x,f+1} \xrightleftharpoons[(p+1)k_{-td}]{(f+1)k_{td}} R_{m,r-1,p+1,x,f} + B^{\bullet}$
Equilibrio de cadena (equilibrio principal)	$R_{m,r,p,x,f} + R_{n,s,q,y,g} \xrightleftharpoons[(x+y+1)k_{-a}]{(r)(q)k_a} R_{m+n,r-s-1,p+q-1,x+y+1,f+g}$



		$\xrightarrow{(x+y+1)k_b}$	$R_{m,r-1,p+1,x,f} + R_{n,s+1,q-1,y,g}$
		$\xleftarrow{(p+1)(s+1)k_b}$	
Terminación del radical intermedio	$R_{m,r,p,x,f} + R_{n,s,q,y,g}$	$\xrightarrow{(r)(y)k_p^*}$	$R_{m+n,r+s-1,p+q,x+y-1,f+g}$
Entrecruzamiento intermolecular	$R_{m,r,p,x,f} + R_{n,s,q,y,g}$	$\xrightarrow{(r)(n)k_p^*}$	$R_{m+n,r+s,p+q,x+y,f+g}$
Terminación	$R_{m,r,p,x,f} + R_{n,s,q,y,g}$	$\xrightarrow{(r)(s)k_{id}}$	$R_{m,r-1,p,x,f} + R_{n,s-1,q,y,g}$

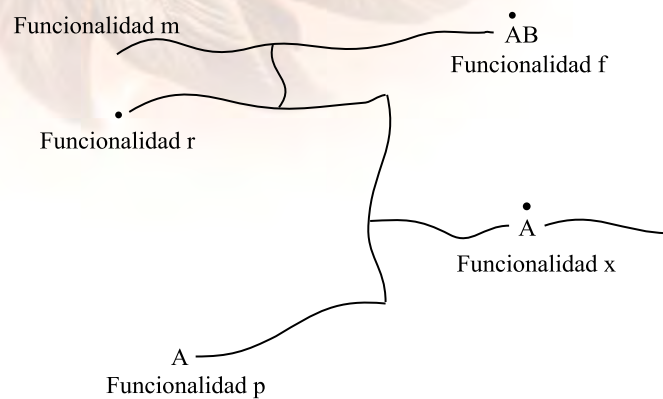


Figura 2.1. Polímero multifuncional. En este trabajo el agente RAFT se representa como AB

La rapidez de polimerización (R_p) es proporcional a (Y_{01000}) , la concentración total de radicales vivos, y $[M]$ la concentración de monómero.

$$R_p = k_p[M]Y_{01000} \quad (1)$$



Se tomaron en cuenta los efectos difusionales de acuerdo con la teoría del volumen libre, donde (V_f) y (V_{f0}) son los volúmenes libre del sistema al tiempo t y t_0 , respectivamente. (ki^0) es la constante de rapidez (para $i=d, \text{add}, \text{bd}, \text{_add}, \text{_bd}, \text{p}, \text{p}^*, \text{t}$), (α_k) es el coeficiente de expansión térmica, (T_{gk}) es la temperatura de transición vítrea y (ϕ_k) es la fracción de volumen del componente k en el sistema.

$$ki = ki^0 \exp \left[-\beta i \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (2) \quad V_f = 0.025 + \sum_{k=1}^{\# \text{ de componentes}} \alpha_k (T - T_{gk}) \phi_k \quad (3)$$

Se usó el método de los momentos para calcular las propiedades promedio de ($R_{m,r,p,x,f}$).

$$Y_{i,j,u,v,w} = \sum_{m=1}^{\infty} m^i \sum_{r=0}^{\infty} r^j \sum_{p=0}^{\infty} p^u \sum_{x=0}^{\infty} x^v \sum_{f=0}^{\infty} f^w [R_{m,r,p,x,f}] \quad (4)$$

En la copolimerización con entrecruzamiento se presenta el fenómeno de gelación, a saber, la precipitación del polímero de peso molecular infinito. Durante el período pre-gel, las longitudes de cadena promedio en número ($\overline{P_n^{sol}}$) y en masa, $\overline{P_w^{sol}}$ se calcularon en términos de momentos, mientras que en el período post-gel se calcularon en términos de la fracción soluble de polímero, (w_s), y la densidad promedio de entrecruzamiento, ($\bar{\rho}$). El valor de las constantes cinéticas y parámetros termodinámicos se presentan en la tabla 2.2.

$$\overline{P_n^{sol}} = \frac{Y_{10000}}{Y_{00000}} \quad (5) \quad \overline{P_w^{sol}} = \frac{Y_{20000}}{Y_{10000}} \quad (6)$$

$$\overline{P_n^{sol}} = \frac{\overline{P_{np}}}{1 - \rho^{sol} \overline{P_{np}/2}} \quad (7) \quad \overline{P_w^{sol}} = \frac{\overline{P_{nw}}}{1 - \rho^{sol} \overline{P_{wp}/2}} \quad (8) \quad \overline{\rho^{sol}} = w_s \bar{\rho} \quad (9) \quad w_s = e^{-\bar{\rho} \overline{P_{wp}} (1 - w_s)} \quad (10)$$



Tabla 2.2 Constantes cinéticas usadas para el sistema HEMA/DEGDMA

Constante cinética	Valor	Referencia
f_0	0.7	[5]
k_d, s^{-1}	$2.89 \times 10^{15} \exp\left(\frac{31130}{RT}\right)$	[5]
$k_{p11} L mol^{-1} s^{-1}$	3375	[6]
$k_{p22} L mol^{-1} s^{-1}$	$0.7 k_{p11}$	Estimada
$k_{p31} L mol^{-1} s^{-1}$	$0.1 k_{p11}$	Estimada
$k_{p32} L mol^{-1} s^{-1}$	$0.1 k_{p11}$	Estimada
$k_{p1,3}^* k_{p23}^* L mol^{-1} s^{-1}$	$0.42 k_{p11}$	Estimada
$k_{p33} L mol^{-1} s^{-1}$	0	Estimada
k_{cyc}^0, s^{-1}	5	Estimada
$k_t, L mol^{-1} s^{-1}$	1.05×10^6	Estimada
$k_a = k_{bd}, s^{-1}$	5.5×10^5	Estimada
$k_a = k_b$	1.3	Estimada
$k_{add} = k_{bd}, s^{-1}$	7×10^5	Estimada

3. Resultados y Discusión

Se analizaron tres casos (ver tabla 3.1); el primero corresponde a la homopolimerización de HEMA/azoisobutironitrilo (AIBN)/ benzoato de cumilo (CDB) a 60 °C [7]. Este caso se usó para estimar los parámetros cinéticos de la Tabla 2.2. Los resultados se presentan en la figura 3.1. En el caso 2 y 3 se estudió el efecto del entrecruzante en la copolimerización HEMA/DEGDMA de acuerdo a los contenidos comúnmente usados en la liberación controlada de fármacos, a saber, 5 y 10%. Los resultados se presentan en la figura 3.2. Se alcanza el punto de gelación a una conversión de 0.52 con 10 % de entrecruzante y a una conversión de 0.73 con 5% de entrecruzante (Figura 3.2 c).



Tabla 3.1 Casos analizados para la copolimerización con entrecruzamiento HEMA/DEGMA

Caso	[M]/[RAFT]/[AIBN]	% de DEGMA
1	2/0.0035/0.026	0
2	2/0.0035/0.026	5
3	2/0.0035/0.026	10

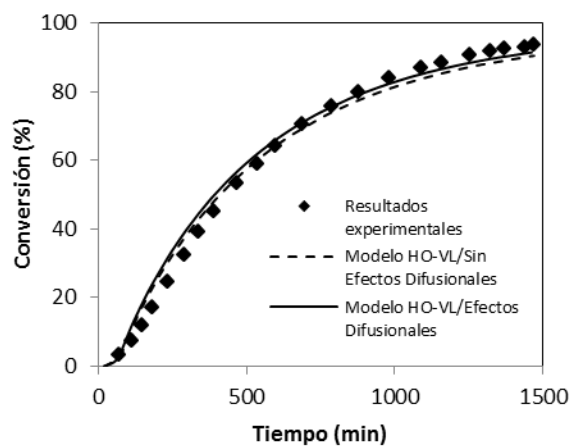
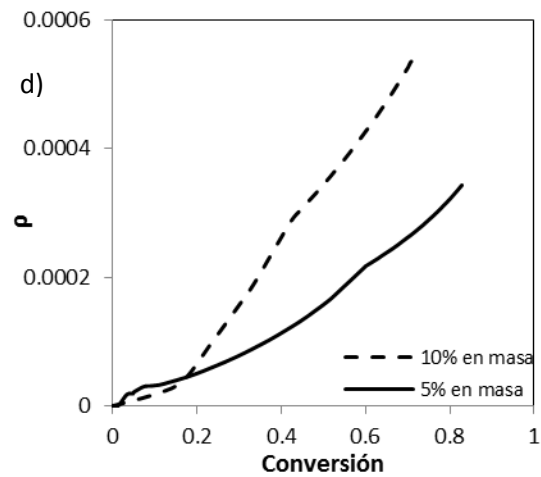
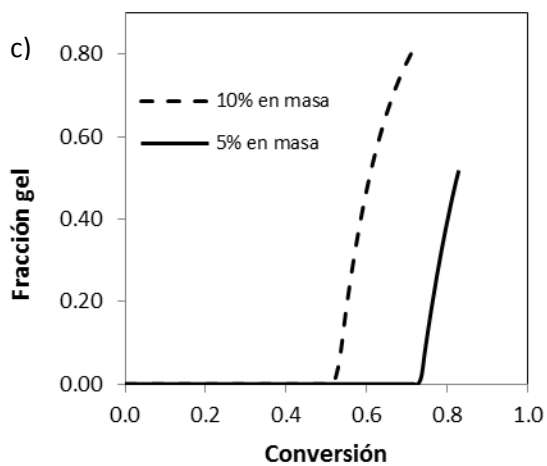
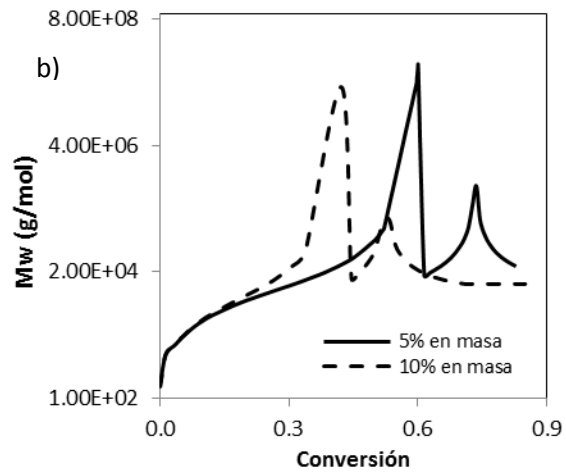
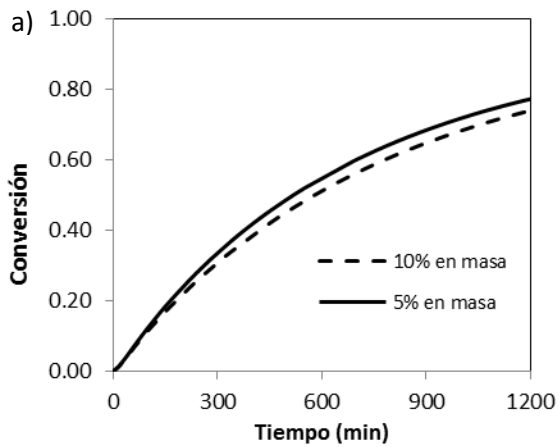


Figura 3.1 Conversión vs tiempo para el caso 1 de la tabla 3.1



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE



Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

Universidad Veracruzana

Figura 3.2. Perfiles de conversión vs tiempo a), peso molecular en masa vs conversión b), fracción gel vs conversión c) y densidad de entrecruzamiento vs conversión d) para los casos 2 y 3 de la tabla 3.1.

Conclusiones

Se analizó el efecto del porcentaje en masa de DEGMA en la copolimerización RAFT de HEMA/DEGMA con entrecruzamiento usando un modelo multifuncional, a saber, el modelo HO-VL.

Referencias

[1] L. Ling, Photopolymerization of HEMA/DEGMA hydrogels in solution, *Polymer*, 46, 11540-11547 (2005).

[2] T. Zechru, New HEMA-based polymeric microbeads for drug delivery systems, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 8, 1312-1316 (2006).

[3] H. Bilge, Polymerization kinetics of HEMA/DEGDMA: using changes in initiation and chain transfer rates to explore the effects of chain-length-dependent termination, *Biomaterials*, 23, 4057-4064 (2002).

[4] T. Norisuye, Comparison of the gelation dynamics for polystyrenes prepared by conventional and living radical polymerizations: a time resolved dynamic light scattering study, *Polymer*, 46, 1982-1994 (2005).

[5] J. C. Hernández-Ortiz, E. Vivaldo-Lima, M. A. Dubé, A. Penlidis, Modeling of Network Formation in Reversible Addition-Fragmentation Transfer (RAFT) Copolymerization of

Vinyl/Divinyl Monomers Using a Multifunctional Polymer Molecule Approach, submitted to *Macromol. Theory Simul.*, October (2013).

[6] J. Biasutti, Substituent effects in the catalytic chain transfer polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate, *European Polymer Journal*, 39, 429–435 (2003).

[7] P. Ronda, Effect of impurities in cumyl dithiobenzoate on RAFT-mediated polymerizations, *Macromolecules*, 38, 5352-5355 (2005).

Agradecimientos

Se agradece al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal (ICYTDF), Proyecto PICSA11-56 por financiamiento al proyecto.

Producción de Polietileno de Alta Densidad mediante el uso de un nuevo catalizador de polimerización

Rodolfo Flores Flores , Arturo Hernández Magallanes, Luis Miramontes-Vidal
Pemex Petroquímica; Jacarandas 100 Fraccionamiento Rancho Alegre.
Coatzacoalcos, Veracruz, México. rodolfo.flores@pemex.com

RESUMEN: Con la finalidad de utilizar un nuevo catalizador de polimerización, PPQ llevó a cabo un desarrollo tecnológico. A nivel laboratorio se establecieron las condiciones (relación Al/Ti y H₂/C₂) a las cuales se obtiene un polímero similar al actual con el nuevo catalizador. A partir de estos resultados se llevó a cabo la evaluación a nivel Planta Comercial. La evaluación en Planta se llevó a cabo de manera exitosa. La preparación del catalizador se realizó de acuerdo a lo establecido. No se presentaron problemas operativos y el catalizador respondió de acuerdo a lo establecido a nivel laboratorio. Muestras del polímero obtenido fueron caracterizadas (reológica, térmica, mecánica y física). Los resultados muestran que el producto obtenido con el nuevo catalizador es equivalente al producido actualmente. Lo anterior pudo además ser verificado al evaluar el desempeño del producto sintetizado con el nuevo catalizador con dos clientes productores de piezas inyectadas (cubetas de 19 litros).



1. Introducción

La planta de polietileno de alta densidad (PEAD) Asahi, del CP Morelos, inició operaciones en Abril de 1989. Esta planta posee tecnología de Asahi Chemical para la producción de 100,000 Ton / año de PEAD, produce diferentes grados de polietileno a partir de etileno que polimeriza en presencia de un catalizador Ziegler-Natta, en suspensión de alquiluro de Aluminio/Titanio en un proceso tipo lechada. Actualmente, el PEAD 65050 producido por la Planta Asahi es líder en el mercado de piezas inyectadas, particularmente para la producción de cubetas de 19 litros.

Una característica de esta planta es que cuenta con una sección de preparación de su propio catalizador tipo Ziegler Nata. El catalizador producido es de 2a generación. Esta unidad es muy importante ya que las condiciones de preparación del catalizador influyen en su desempeño. A su vez, el catalizador afecta la variabilidad y continuidad operativa de la planta.

Actualmente se presentan los siguientes problemas relacionados con el catalizador:

- a) Proceso de preparación lento. El proceso de preparación de un lote de catalizador toma más de 1 semana.
- b) Lenta adquisición de materias primas. Se requieren comprar por separado 7 reactivos para su preparación. El tiempo estimado para la adquisición de cada reactivo es de al menos 6 meses.
- c) Permisos especiales para adquisición de materia prima. El Mg (soporte del catalizador) requiere de la autorización de la Secretaria de la Defensa Nacional por considerarse un componente utilizado en la fabricación de explosivos. Lo anterior dificulta la gestión expedita en su adquisición.
- d) Unidad de preparación de catalizador vieja. La inconsistencia que existe hoy en día en la preparación y obtención del catalizador, es el efecto de una serie de factores lo cual impide la obtención de un producto homogéneo.



- e) Catalizador con amplia distribución de tamaño de partícula. Uno de los principales problemas observados en el catalizador es la presencia de partículas con un tamaño inferior a 8 micras. Estas partículas son las precursoras de la formación de polvo de polímero muy fino el cual obstruye las líneas de transporte y contamina las unidades de purificación de solvente.
- f) Catalizador con concentración variable. Existe una gran variabilidad en la concentración del catalizador. Esto provoca ajustes en el proceso de producción del polietileno lo cual repercute en la variabilidad del producto.

Es por ello que la PPQ desarrolló un proyecto para la adquisición de un catalizador Ziegler Natta de nueva generación, listo para su uso, que elimine los problemas antes descritos y que, además, el PEAD obtenido presente características similares (o mejores) en flujo, densidad, propiedades físicas y mecánicas, a las obtenidas con el catalizador actual.

2. Experimental

El catalizador seleccionado para llevar a cabo el desarrollo fue el catalizador Advantage HD46™ (Albemarle Corporation). Este catalizador es del tipo Ziegler Natta de nueva generación para la polimerización de polietileno. Es un catalizador base Titanio soportado sobre Mg y se utiliza comercialmente en Europa para la producción de resinas grado inyección con un rango de MFI desde 0.2 hasta 20 g/10 min.

Tres etapas de evaluación se llevaron a cabo.

Etapas I. Evaluación Nivel Laboratorio.

La evaluación a nivel Laboratorio se llevó a cabo en un reactor de banco de 2 lt., habilitado para llevar a cabo reacciones de polimerización de etileno en fase lechada.

Las condiciones de operación se muestran en la Tabla I. Cabe señalar que estas condiciones son similares a las utilizadas en la Planta Asahi.



Condiciones Operación	
Temperatura :	80°C +/- 3°C
Presión:	P = Kg / cm ²
Etileno:	2.0 - 6.0
Hidrógeno:	0.2 - 2.0
Hexano:	0.1 - 0.5
Presión Total:	4.0 - 10.0
Solvente	Hexano
Co-Catalizador	Trietil-aluminio

Tabla I. Condiciones de operación reactor de banco.

Las materias primas utilizadas para la síntesis (co-catalizador, etileno, hidrógeno, hexano) se tomaron directamente de la Planta Asahi. Diferentes relaciones Al/Ti e H₂/Etileno fueron utilizadas para obtener la ventana inicial de operación del catalizador Advantage HD 46 en su evaluación en la planta comercial.

Etapa II. Evaluación en Planta Comercial.

La evaluación del nuevo catalizador en la Planta Asahi se llevó a cabo en Junio 2012. La duración de la evaluación fue de 5 días.

Las fases de esta etapa fueron: a) Preparación y dilución del catalizador; b) Transición (en línea) del catalizador actual al nuevo; c) Estabilización del proceso; d) Aseguramiento de calidad de producto; e) Máxima capacidad de producción.

Durante este periodo se siguieron las variables principales del proceso (T, P, Al/Ti, H₂/Etileno) así como las propiedades del polímero obtenido (MFI, densidad, densidad de bulto, distribución de tamaño de partícula (DTP)).

Etapa III. Evaluación con clientes.

Dos clientes de PPQ fueron seleccionados para llevar a cabo la evaluación del desempeño del producto obtenido con el nuevo catalizador. Se elaboraron cubetas de 19 lts a las cuales se les determinaron las siguientes propiedades: i) Procesabilidad, ii) Contracción del material, iii) Carga estática, iv) Flameado, v) Litografía, vi) Intemperie.

Resultados

Etapa I. Evaluación Nivel Laboratorio.



Los resultados obtenidos de esta etapa fueron los siguientes:

- Obtención de un polietileno sintetizado con el catalizador Advantage HD46 con características similares en MFI, densidad de bulto y DTP de polvo de polímero a los obtenidos por el catalizador actual.
- Establecimiento de la relación óptima Al/Ti.
- Determinación de la relación H₂/Etileno. Se observó que el nuevo catalizador requiere menos hidrógeno en el reactor con respecto al catalizador actual.

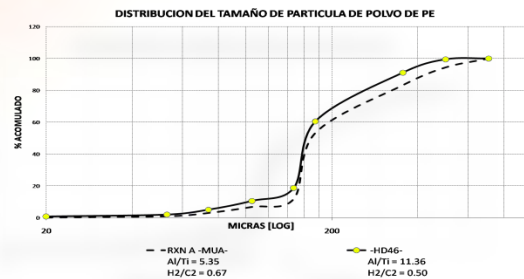
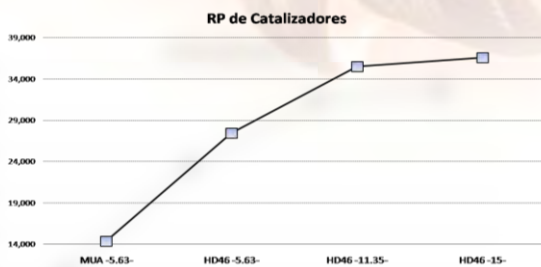


Figura 1. Resultados de productividad en función de la relación Al/Ti y de DTP del polvo de polímero del catalizador Advantage HD46 vs el catalizador actual. Etapa I. Nivel laboratorio.



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Etapa II. Evaluación en Planta Comercial.

La preparación del catalizador Advantage HD46 se realizó de manera rápida, fácil y segura.

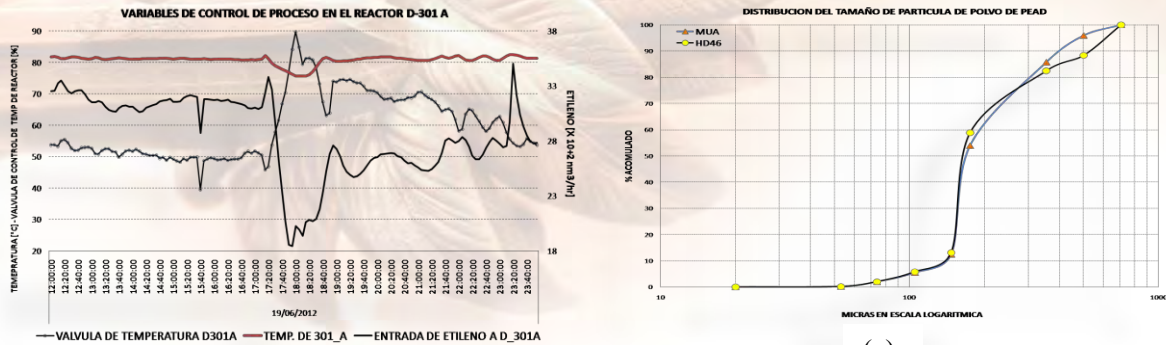


Figura 2- Preparación del catalizador Advantage HD 46

La transición en línea del catalizador actual al nuevo catalizador (Advantage HD 46) fue hecha de manera controlada y segura. La concentración del catalizador se mantuvo constante después de 4 lotes preparados con lo cual se logró la consistencia deseada. Después de 4 horas de operación se observó un proceso estable y controlado. Una vez estabilizado el proceso se realizaron ajustes a las condiciones de operación para lograr la calidad del producto (MFI = 5.0 g/10 min, Densidad = 0.9535 – 0.9550 g/ml). Se confirmó que con el nuevo catalizador la planta pudo operar a máxima capacidad (6.5 Tn /hr) sin problemas. Además, nunca se presentó polvo de polímero (“finos¹”) en el proceso por lo que la continuidad operativa se mantuvo durante toda la evaluación.



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE



(a) **Figura 3 (a)**

Temperatura reactor y consumo de etileno en función del tiempo.

(b) DTP polvo de polietileno obtenido con el catalizador Advantage HD 46 vs el catalizador actual (MUA)

Después de 4 días de operación con el nuevo catalizador Advantage HD46, de manera continua, sin problemas y obteniendo producto dentro de especificación, se realizó la transición para regresar a condiciones normales de operación utilizando el catalizador actual. En total se produjeron 256 toneladas de producto dentro de especificaciones.

Etapa III. Evaluación con clientes.

Los resultados de las evaluaciones con los clientes mostraron que las cubetas elaboradas con el PEAD obtenido con el nuevo catalizador y con el catalizador actual son equivalentes, es decir presentaron resultados similares. Sin embargo, se observó una ligera mejora en las propiedades de impacto de las cubetas elaboradas con el PEAD hecho con el nuevo catalizador.





Figura 4 Prueba de impacto por caída.

Conclusiones

Como conclusiones del presente desarrollo se pueden establecer las siguientes:

1. La evaluación del catalizador Advantage HD46 a nivel laboratorio estableció las bases para llevar a cabo su escalamiento industrial. En comparación con el actual catalizador, las relaciones Al/Ti, y H₂/Etileno para el nuevo catalizador son diferentes.
2. El catalizador Advantage HD46 se desempeñó adecuadamente a nivel comercial ya que:
a) se mantuvo constante la concentración del catalizador durante el periodo de evaluación,
b) la transición se hizo sin problemas y los ajustes requeridos para obtener producto dentro de especificación fueron mínimos, c) no se presentó polvo en el proceso por lo que se aseguró la continuidad operativa, d) el comportamiento de los equipos críticos (centrifuga, secador columna de separación, sistema de separación hexano/cera) estuvo siempre bajo control sin mostrar algún cambio de amperaje o de temperatura. Por lo tanto, el polímero obtenido con el catalizador Advantage HD46 se adapta bien a los equipos del proceso, d) se alcanzó la velocidad máxima de producción, e) todo el producto obtenido estuvo dentro de especificaciones.
3. La evaluación con los clientes fue calificada como exitosa ya que las cubetas elaboradas con el polímero sintetizado con el catalizador Advantage HD46 se desempeñaron de manera similar al polímero actualmente sintetizado.

Por los motivos anteriormente citados, el catalizador Advantage HD46 es una alternativa técnicamente razonable para su uso en la planta de Asahi como sustituto del catalizador actual. Este nuevo catalizador se utilizará en la Planta Asahi a partir del último trimestre del año.

Notas

1.-El término “Finos” se refiere cuando el polvo de polietileno tiene partículas con un tamaño \leq a 75 micras en un porcentaje mayor de 10%. Este polvo fino de polímero causa problemas de separación y taponamiento de líneas, pudiendo llegar a ser el origen de un paro no programado de la planta.

Agradecimientos.

PPQ agradece a Albemarle Corporation las muestras de catalizador recibido, así como el apoyo técnico de los señores Raghu Menon, Thomas Ririe y Carlos García Vallejo durante el desarrollo del presente trabajo.



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Polymeric nanofiber scaffolds; Characterization and Modeling

Ricardo Vera-Graziano^{1*}, Federico J. Sabina-Ciscar², Alfredo Maciel-Cerda¹, Francisco Sánchez Arevalo¹, Raúl Montiel-Campos³, Nikola Batina³, José M. Cornejo-Bravo⁴, Atlantida Raya-Rivera⁵, Edwin Y. Gómez-Pachón¹, Alida Ospina-Orejarena¹, Luis J. Villarreal-Gómez⁴, Selene Alcántara-Barrera¹, Lizeth Ávila Gutiérrez¹, Israel Morales-Reyes³

¹Instituto de Investigación en Materiales, UNAM, Apdo. Postal 70-360, CP 04510, D.F., México,
*graziano@unam.mx

²Instituto de Investigaciones en Matemáticas Aplicadas y en Sistemas, UNAM, Apdo. Postal 20-726, CP 01000, D.F., México, fjs@mym.iimas.unam.mx

³Universidad Autónoma Metropolitana-Iz, Avenida San Rafael Atlixco 186, Vicentina, Iztapalapa, CP 09340, DF, México, luar@xanum.uam.mx.

⁴Universidad de Baja California, Calzada Universidad #14418, Parque Industrial Internacional Tijuana C.P. 22390, jmcornejo@uabc.edu.mx.

⁵Hospital Infantil de México Federico Gómez, Doctor Márquez # 162, Col. Doctores, Cuauhtémoc, 06720, DF, atlantiraya1@yahoo.com.

Nanofiber scaffolds made by electrospinning present useful characteristics in the regeneration of tissues: physical properties; nanometric diameters; high surface/volume ratio close to those of living tissues; adhesion and growth of living cells. Several biocompatible polymers based on poly(lactic acid), poly(ϵ -caprolactone), poly(carbonate-urethane), and collagen are used as scaffolds for tissue engineering due to their physicochemical and biological properties as well as facility of processing. However, the fabrication conditions to make the scaffolds induce important changes in morphology, properties and performance. Characterization and properties of pure and functionalized PLLA, PLC, PCU, and collagen nanofiber scaffolds made by electrospinning are discussed here. The materials and products were analyzed by GPC, MALLS, FTIR, NMR, XRD, AFM, SEM, HRTEM, DSC and micro-mechanical tests. The nanofiber scaffolds may present a hierarchical structure (depending on composition and processing) thus affecting their properties and performance. The effect of main processing parameters, scaffold geometry and nanofibers

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

Universidad Veracruzana



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

orientation on both morphology and properties will be discussed. Asymptotic homogenization and differential replacement methods were used for modeling the elastic properties of the materials. The hierarchical microstructure of the nanofibers was included in order to predict the elastic properties. *In-vitro* and *in-vivo* biocompatibility of representative scaffolds are also discussed.

Keywords: nanofiber scaffolds, poly(l-lactic acid), polycaprolactone, polycarbonate-urethane, collagen, characterization

Presenting author's email: graziano@unam.mx.

Últimos avances en el análisis de distribución de pesos moleculares de polímeros por cromatografía

Dr. Jan André Rojas Stutz

Waters S.A. de C.V.

RESUMEN:

El desarrollo de polímeros diferenciados y la implementación de un método de funcionamiento sostenible son clave para el sector de los plásticos y los polímeros. Actualmente, los métodos de cromatografía de permeación en gel o de exclusión por tamaño (GPC/SEC) se ven limitados por la falta de resolución, los tiempos de separación y la cantidad de disolvente que se consume en cada análisis.

El sistema ACQUITY Advanced Polymer Chromatography (APC) constituye una tecnología revolucionaria que define las más innovadoras separaciones cromatográficas por exclusión de tamaño y que ofrece más información acerca de los polímeros con una rapidez nunca vista. Permite una mejor caracterización, una mejor utilización de los activos y constituye una excelente solución para los objetivos de innovación y sostenibilidad de la empresa. Principales funciones

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

Universidad Veracruzana



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

- **Nueva tecnología de columnas:** las columnas ACQUITY APC utilizan pequeñas partículas híbridas con puentes de etileno y un elevado volumen de poro que proporcionan una notable mejora en estabilidad y flexibilidad, así como separaciones más rápidas.
- **Detección de índice de refracción estable:** optimizada para conseguir una dispersión baja pero con el bajo ruido y la deriva necesarios para una integración precisa, incluso en bajas concentraciones de polímeros.
- **Gestión de disolventes precisa:** el flujo preciso de la bomba isocrática garantiza un sistema calibrado que proporciona información exacta sobre el peso molecular a diario.
- **Módulo de horno de columnas:** garantiza un entorno térmico altamente reproducible para los grupos de columnas ACQUITY APC.

Principales ventajas

- **Caracterización de polímeros:** proporciona una resolución de picos de polímeros nunca antes vista, especialmente para los oligómeros de bajo peso molecular.
- **Velocidad de análisis:** obtiene información precisa y reproducible del peso molecular de polímeros con una rapidez entre 5 y 20 veces superior a la de los métodos GPC/SEC convencionales.
- **Reducción de costos:** reduce el costo de los análisis gracias a un menor consumo de disolventes y una disminución de los volúmenes de desecho.
- **Flexibilidad del sistema:** realiza diversas aplicaciones de polímeros en un solo sistema.
- **Software Empower 3 con opción GPC:** revisa, compara y elabora informes con datos de análisis de polímeros de un modo fácil y rápido.

Referencias:

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

Universidad Veracruzana



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

www.waters.com/apc

Estudio comparativo de las propiedades mecánicas de morteros aligerados elaborados con nanocompuestos espumados de PEAD y concretos aligerados elaborados con escamas de PEAD reciclados

Ramírez-Arreola D.E.^a, Sedano de la Rosa, C.^a, Ramirez Morán A.^a, Preciado Ramos R.^a, Pérez-Fonseca A.A.^b, Robledo-Ortiz J.R.^c,

^a Departamento de Ingenierías, Centro Universitario de la Costa Sur, Universidad de Guadalajara, Av. Independencia Nacional No. 151, CP 48900 Autlán de Navarro, Jalisco, México

^b Departamento de Ingeniería Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Blvd. Marcelino García Barragán 1421, Guadalajara, Jalisco 44440, México

^c Departamento de Madera, Celulosa y Papel, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Carretera Guadalajara-Nogales km 15.5, Las Agujas, Zapopan, Jalisco C.P. 45510, México

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

Universidad Veracruzana



Resumen

En este trabajo se realizó un estudio de la resistencia a la compresión de morteros aligerados elaborados con nanocompuestos espumados de alta densidad en comparación con concretos elaborados con escamas de polietileno de alta densidad de desecho, así como el análisis de la reducción de la densidad adquirida en ambos casos. Se profundiza en el análisis de los morteros aligerados y las clases de árido ligero que contienen para determinar la preservación de sus características de resistencia y densidad. La presente investigación aborda la utilización de polietileno de alta densidad (PEAD) reciclado, en la obtención de un producto espumado; el cual se incluye como agregado para aligerar morteros, sustituyendo sistemáticamente la cantidad de agregado árido. De esta manera se reduce la densidad del mortero, y también, se da un nuevo uso al PEAD reciclado. Se diseñaron diferentes dosificaciones y se ensayaron especímenes de morteros con agregados de PEAD espumado, para estudiar la resistencia y densidad que adquieren. Adicionalmente se elaboraron especímenes de control para compararlos con muestras que presentan cinco porcentajes de sustitución de áridos con 18%, 36%, 54%, 72% y 100% de agregado de desecho PEAD espumado. Las muestras, a su vez, se repiten a cuatro diferentes productos de PEAD espumado con Azodicarbonamida, los cuales contienen 0%, 0.5%, 1% y 1.5% de Montmorillonita. Por otro lado, en el caso del concreto se utilizaron las proporciones de los materiales del concreto estándar de 200, 300 y 400 kg/m³. Se utilizó una relación de agua/cemento constante de 0.485 para las mezclas de 45, 50, y 55% de polímero, con (55, 50 y 45% de arena silíceo), se sometieron a condiciones normales de curado para luego probar su resistencia a la compresión a la edad de 28 días, tanto para los especímenes de concreto, así como los de mortero. Los resultados muestran que es posible la utilización de materiales poliméricos de desecho, en la elaboración de morteros y concretos aligerados.

1. Introducción

El mortero aligerado reduce los costos en la edificación, facilita la construcción y tiene la ventaja de ser relativamente una edificación con material verde¹. Algunos trabajos han intentado resolver algunos problemas sobre residuos sólidos elaborados con desechos de plástico y concreto de demolición. Se han evaluado las propiedades mecánicas del concreto adicionado con polímero, particularmente las del concreto elaborado con resina de poliéster no saturada de desecho plástico de politereftalato de etileno (PET) y agregados de concreto reciclado. En dicho estudio se midió la resistencia a esfuerzos de los compuestos de ácido y álcali del polímero, variando los porcentajes de agregados gruesos y finos, con el contenido de resina². Se han realizado investigaciones sobre el comportamiento del concreto cuando se le añade plástico. En algunos casos, este plástico es añadido como aditivo, de manera química, lo cual no es lo que se pretende estudiar en esta investigación.



Sin embargo, es importante conocer que existen estos métodos para utilizar el plástico reciclado. Se ha encontrado en estudios recientes, la utilización de botellas de PET como aditivos en el hormigón. Mediante depolimerización se obtienen nuevas cadenas de poliéster no saturado que tiene la característica de unirse formando una red. Si esta matriz es rellena con arena o grava, el producto obtenido es un concreto cuyo aglutinante es un polímero³. Durante las últimas dos décadas se han realizado varios estudios acerca de la utilización de desechos de polietileno en concretos y morteros; el polietileno ha sido utilizado como agregado en estos materiales como fibra de refuerzo. Se reportó una mejora en el aislamiento térmico de concretos y morteros producidos utilizando polietileno y hule de llantas⁴⁻⁵.

En el presente estudio, se plantea la utilización de espumas de nanocompuestos de polietileno de alta densidad y montmorillonita, para reemplazar parcial y totalmente los agregados pétreos en morteros aligerados. Se pretende estudiar el comportamiento mecánico de morteros con agregados de polímero de desecho PEAD espumado, con el fin de corroborar que la utilización de morteros aligerados adicionados con polietileno de alta densidad (PEAD) reciclado espumado, contribuirá a resolver el problema del manejo de los desechos sólidos. Este tipo de materiales son comúnmente utilizados como recipientes para leche, jugos y otros alimentos líquidos, dándoles una aplicación conveniente al ser reutilizados como eco-materiales para la fabricación de elementos constructivos como bloques y otros, que pueden ser aprovechados en la industria de la construcción, contribuyendo a reducir el uso excesivo de los rellenos sanitarios, donde se disponen los materiales poliméricos.

Por otro lado en la elaboración del concreto aligerado, se utilizaron escamas de PEAD de geometría irregular con tamaño promedio de 8 mm. Se elaboraron tres tipos de especímenes de una mezcla de concreto de prueba, estos se produjeron con una relación agua-cemento de 0.4 para las mezclas de 45, 50, y 55% de polímero, con (55, 50 y 45% de arena de la costa). se sometieron a condiciones normales de curado para luego probar su resistencia a la compresión a las edad de 28 días. Los ensayos de laboratorio para estos especímenes fueron llevados a cabo según los procedimientos ya establecidos en la norma ASTM correspondientes a revenimiento y ensayo para concreto endurecido resistencia a compresión.

2. Experimentación

2.1 Materiales

Los materiales utilizados en la elaboración de los especímenes de concreto aligerado fueron arena silícea, obtenida de bancos de arena en ríos cercanos a la costa sur del estado de Jalisco (México), cemento Portland, marca Tolteca denominado también, cemento compuesto tipo Portland y polietileno de alta densidad (PEAD) recolectado en el centro de acopio municipal de Autlán de Navarro, Jalisco (México), montmorillonita Cloisite 15A, obtenida de Southern Clay Co. (USA) y azodicarbonamida, proveída por Aldrich Chemical Co. (USA)



2.2 Métodos

Para el caso del concreto primero se recolectó el polietileno de alta densidad en el Centro de Acopio Municipal. Se trituraron los envases con una máquina trituradora de polímeros marca ESVE MODELO 80/80 D, hasta reducir el material a un tamaño de 1/2", para facilitar su manejo durante el resto del proceso. Después se lavó el material con agua jabonosa y se secó al aire libre. Las propiedades físicas que se determinaron para los agregados poliméricos son: Granulometría (ASTM D 422/ASTM C 33), densidad relativa (ASTM C 127) y peso volumétrico (ASTM C 29). Se utilizará un intervalo granulométrico correspondiente a un material bien graduado, según la norma ASTM C 33 entre los agregados finos y los agregados poliméricos. Para la elaboración de los concretos se utilizarán los proporcionamientos de acuerdo a la norma de la ACI 211, determinando los consumos de cemento (ej. 200, 300, 400 Kg/m³), consumo de agua, % de finos, % de poliméricos y se etiquetarán.

Para el proceso del mortero el procedimiento de la obtención del PEAD fue exactamente el mismo hasta la fase de secado, después de ello se procesó en un extrusor de doble husillo, marca Leistritz, modelo Micro 26 GL/GG-36D, se mezcló el polietileno alta densidad reciclado con montmorillonita como fase dispersa al 0%, 0.5%, 1% y 1.5% en peso, adicionando 1% de ACA y 0.1% de óxido de Zinc (ZnO) y se obtuvo un material espumado de un tamaño constante cilíndrico, ovalado de una altura de aproximadamente 4mm por 5mm de diámetro, de color blanco. Para la elaboración y prueba de resistencia a la compresión de los especímenes de prueba, se utilizó el polímero de desecho PEAD espumado, como sustituto de los áridos (arena) en diferentes porcentajes. De acuerdo a los estándares de las normas ASTM C109 y C109M, métodos de prueba estándar para la elaboración de especímenes cúbicos y determinación de la fuerza a compresión de morteros de cemento hidráulico, respectivamente.

Este método se empleó para determinar la resistencia a la compresión de morteros de cemento hidráulico, usando especímenes cúbicos de dos pulgadas (5.08 cm), posteriormente se someterá a pruebas de resistencia a la compresión en una máquina para pruebas marca ELE Internacional, modelo 1540. Para determinar la resistencia a la compresión y lograr los objetivos del presente trabajo se adicionó una proporción de agregado de desecho polimérico PEAD espumado con azodicarbonamida y adicionado con nanoarcilla Cloisite 15^a (montmorillonita), en cuatro porcentajes; resultando un espécimen aligerado.



Este método de ensayo proporcionó los medios para determinar la resistencia a la compresión de morteros de cemento hidráulico mediante la elaboración y ensayo de especímenes cúbicos de cemento hidráulico. Los resultados fueron utilizados para determinar el cumplimiento con las especificaciones.

Para los especímenes cúbicos de 5.08 cm, se calcula un factor de relación entre la altura y el área, siendo 0.91 el coeficiente de corrección para la evaluación de una fuerza de compresión estándar equivalente derivada de las muestras (0.91 para los morteros descritos en ASTM C109 y American Concrete Institute), corresponde con el coeficiente usado en el cálculo para el ensayo con los especímenes aligerados en este estudio. Se registró también la carga máxima total indicada por el equipo de ensayo, y se calculó la resistencia a la compresión para los especímenes con maduración de 28 días de la siguiente manera:

$$f^{\circ}c = P/A * 0.91 \quad (2.1)$$

Dónde:

$f^{\circ}c$ = Resistencia a la compresión en kg/cm^2 para especímenes de 28 días

P = Carga máxima total en kg/cm^2 , y

A = Área de la superficie cargada, medida en centímetros cuadrados

0.91 = Factor de relación entre altura y área

3. Resultados

En la figura 3.1a) se exhiben las relaciones entre porcentaje de polímero adicionado y resistencia a la compresión de los especímenes de mortero aligerado a los 28 días con cuatro porcentajes de montmorillonita adicionada de 0 a 1.5%; se puede apreciar como a partir de aproximadamente el 65 % de adición de polímero en la mezcla de mortero la resistencia a la compresión comienza a estabilizarse con valores entre 3.5 MPa ($35.9 kg/cm^2$) y 5 MPa ($51 kg/cm^2$) con 72% de polímero adicionado. En mezclas de concreto a los 28 días de maduración de los especímenes se encuentran resultados bastante significativos en cuanto a resistencia (más del 95% de la resistencia final), mismas que deben ser superiores a 17 MPa ($173.4 kg/cm^2$) para aplicaciones residenciales, así como 4 MPa ($40.8 kg/cm^2$) para elementos de mampostería.



Por otra parte, en la figura 3.1b), se exhiben las relaciones entre polímero adicionado y la resistencia a la compresión de los especímenes de concreto aligerado utilizando el proporcionamiento de 200, 300 y 400 Kg/m^3 de cemento portland. En este caso se puede apreciar un comportamiento más estable y con tendencia lineal comparado con los ensayos de mortero, pero con resultados de resistencia menores que en el ensayo para el mortero aligerado alcanzando valores entre 2.7 MPa (28 kg/cm^2) y 11.8 MPa (120 kg/cm^2).

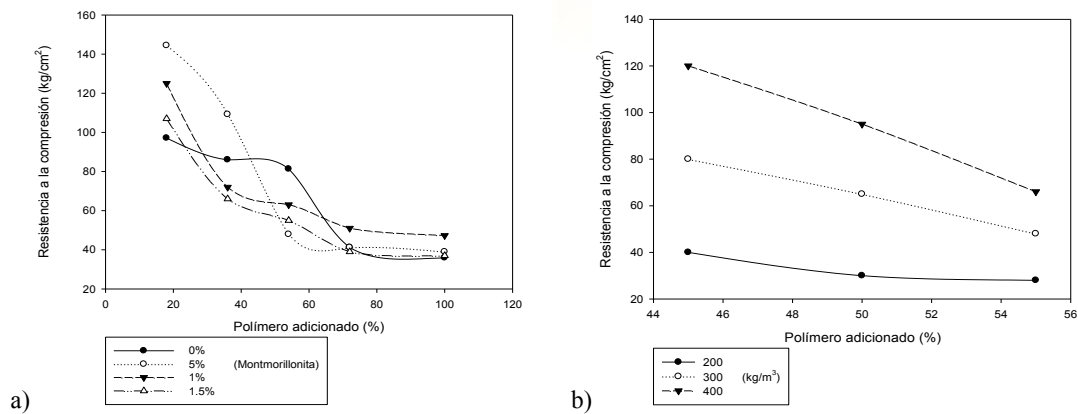


Figura 3.1.- Gráficas de resultados de ensayos a la compresión de especímenes de: a) mortero y b) concreto aligerados con polímero a diferentes dosificaciones.

En la figura 3.2 a) y b) se muestran los gráficos de densidad contra resistencia a la compresión para especímenes de mortero y concreto aligerados con polímero, en el caso del mortero se tomó la serie del 1% de montmorillonita por distinguirse como el comportamiento más estable de las otras tres series y para el concreto aligerado se tomó la serie de 300 kg/cm^3 por ser la más estable y presentar todos sus resultados del ensayo a la compresión mayores al valor mínimo de reglamento (4 MPa).

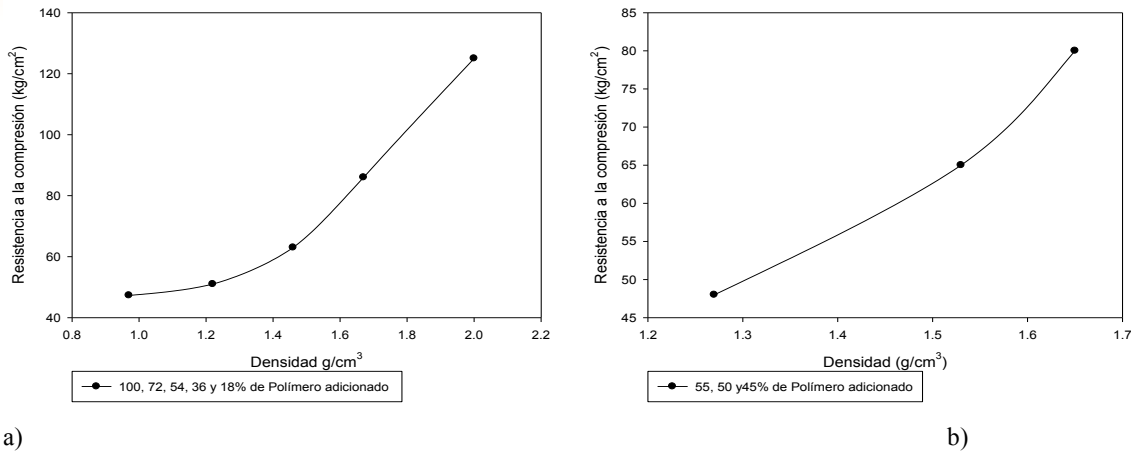


Figura 3.2.- Gráficas de los resultados de densidad contra resistencia a la compresión de: a) Mortero aligerado con polímero y b) Concreto aligerado con polímero.

4. Conclusiones

En este estudio se presentó un análisis comparativo entre las propiedades mecánicas de morteros y de concretos aligerados utilizando PEAD reciclado. De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede concluir que este tipo de materiales pueden ser utilizados para la elaboración de elementos estructurales en la industria de la construcción, produciendo estructuras ligeras y de bajo costo de cimentación debido a la disminución en las cargas muertas de los edificios. Adicionalmente, el uso de este tipo de agregados en la elaboración de concretos, puede ayudar a disminuir los problemas de contaminación ambiental ocasionadas por desechos poliméricos.

Referencias:

1. Fetra, R., Mohd, A., Khairul, I., Che, R., Mohammad, S. Preliminary study on compressive strength of modified polystyrene (MPS) as lightweight aggregate. *Library digital repository*, (2008).



2. Jo, B., Tae, G., Kim, C. Uniaxial creep behaviour and prediction of recycled PET polymer concrete. *Construction and building materials* **21**, 1552–1559 (2007).
3. Del Río, M., Santa Cruz, J., Gonzalez, M. EMorteros aligeados con arcilla expandida: influencia de la granulometría y la adición de fibras de vidrio AR, en el comportamiento mecánico. *Informes de la construcción* **57**, 40–46 (2005).
4. Yesilata, B., Isiker, Y., Turgut, P. Termal insulation enhancement in concretes by adding pet waste and rubber pieces. *Construction building materials* **23**, 1878–1882 (2009).
5. Choi, Y., Moon, D., Chung, J., Cho, S. Effectes of pet waste bottles aggregate on the properties of concrete. *Cement and concrete research*. **35**, 776–781 (2005).

Evaluación de las propiedades mecánicas en composites híbridos PE-Pino/Coco

Pérez-Fonseca A.A.^a, Robledo-Ortiz J.R.^b, Ramírez-Arreola D.E.^c, Rodrigue D.^d, Moscoso-Sanchez F.J.^a, González-Núñez R.^a

^aDepartamento de Ingeniería Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Blvd. Marcelino García Barragán 1421, Guadalajara, Jalisco 44440, México

^bDepartamento de Madera, Celulosa y Papel, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Carretera Guadalajara-Nogales km 15.5, Las Agujas, Zapopan, Jalisco C.P. 45510, México

^cDepartamento de Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Av. Independencia Nacional No. 151, CP 48900 Autlán de Navarro, Jalisco, México

^dDepartment of Chemical Engineering, Université Laval, Quebec City, Qc, G1V 0A6, Canada.

Resumen

En este trabajo se llevó a cabo la producción y caracterización de composites híbridos hechos con polietileno de alta densidad y fibras de coco y pino. Se prepararon mezclas que tuvieran las dos fibras en diferentes composiciones con la finalidad de encontrar mejoras en las propiedades mecánicas, se evaluaron las propiedades de flexión, tensión y resistencia al impacto. Se agregó anhídrido maléico polietileno (MAPE) a los composites híbridos para ver el efecto de un agente acoplante sobre la hibridación. Se encontró que las resistencias a la flexión y tensión aumentan considerablemente cuando se agrega mayor cantidad de fibra de coco que de pino al material compuesto y cuando se usa agente acoplante. Los resultados obtenidos mostraron que el MAPE no reaccionó como se esperaba con las fibras de pino debido a los altos contenidos de ceras en dicha fibra. Las micrografías tomadas mostraron que el



uso de agente acoplante reduce el tamaño de la interfase PE-fibra de coco lo cual se vio reflejado en los resultados obtenidos donde hubo mejores incrementos en las propiedades mecánicas de los materiales con mayor cantidad de coco que de pino.

Introducción

En los últimos años, la conciencia ecológica y los problemas ambientales han llevado al desarrollo de materiales compuestos también llamados “composites” basados en recursos renovables tales como fibras naturales como una alternativa amigable y de bajo costo ante las fibras sintéticas¹. Las principales ventajas de las fibras naturales son su baja densidad, bajo costo, menor abrasión, resultan ser menos dañinas a la salud durante su manejo, además de la amplia disponibilidad en la variedad de fibras que se pueden obtener localmente². La combinación de fibras naturales generalmente hidrófilas con una matriz polimérica hidrófoba resulta tener una pobre adhesión y por lo tanto es poca la capacidad para transferir la resistencia de la fibra de refuerzo a la matriz³.

Un gran número de investigaciones han explorado la capacidad de algunos aditivos para mejorar dicha adhesión y de ese modo mejorar las propiedades tales como resistencia a la tracción y flexión de estos materiales compuestos^{4,5}. El uso de agentes de acoplamiento de tipo anhídrido maléico ha tenido un gran crecimiento en el desarrollo de composites con fibras naturales debido a que los resultados encontrados han demostrado que ayudan a reducir la interfase polímero-fibra y como consecuencia se obtienen mejores resistencias del material^{6,7}. Otra opción para mejorar las propiedades de los composites es el usar más de una fibra como refuerzo (composites híbridos) donde incorporando dos o más fibras se buscará encontrar las propiedades deseadas para el material⁸. Se ha encontrado que un refuerzo híbrido con una adecuada selección de fibras producirá las propiedades deseadas en un composite⁹. La hibridación puede compensar las desventajas de un componente con la adición de otra fibra. Un requisito para la aparición de un efecto híbrido es que las dos fibras varíen por sus propiedades mecánicas y por las interfaces que forman con la matriz. Una combinación de sólo dos tipos de fibras es probable que sea la más útil. Por ejemplo, la hibridación de dos tipos de fibras cortas con diferentes longitudes y diámetros ofrece ventajas sobre el uso de un solo tipo de fibra en un matriz polimérica⁶.

Metodología

Los materiales empleados fueron fibra de coco (*Cocos nucifera*) obtenida de Agrocoir S.A. de C.V., Colima, México, aserrín de pino (recolectado de instalaciones de una industria de aserrío de trozas en



Gómez Farías, Jalisco, México), polietileno de alta densidad PADMEX 60120U (PEMEX) y agente acoplante Fusabond M603 (Dupont). Las fibras fueron molidas y tamizadas para obtener tamaños de partícula; 50-70 μm para el pino y 100-140 μm para el coco. Se prepararon mezclas de PE con las dos fibras variando los contenidos de cada fibra y usando dos contenidos de fibra total: 70/30 y 80/20% en peso de PEAD-fibra se realizó todo con y sin agente acoplante, la cantidad de agente acoplante añadida fue de 3% sobre el contenido total. El material fue procesado en una extrusora Leistritz modelo MICRO 27GL/32D. El material extruido fue empleado para preparar los especímenes los cuales fueron procesados en una máquina de inyección marca Nissei modelo ES-1000 de la serie ELJEC 12-E. Se obtuvieron placas con dimensiones de 2.5x40x80mm en las cuales se llevaron a cabo las pruebas de:

- Resistencia al impacto de acuerdo a la norma ASTM D 256.
- Resistencia a la tensión de acuerdo a la norma ASTM D 638.
- Resistencia a la flexión de acuerdo a la norma ASTM D 790.

Resultados y Discusión

Los resultados de resistencia al impacto se muestran en la figura 1, la resistencia al impacto del PE puro es de 4.5 J/m^2 , se puede observar que conforme se incrementa el contenido de fibra en la matriz polimérica disminuye la resistencia al impacto. Leduc y colaboradores¹⁰, mencionan que la presencia de fibras incrementa la probabilidad de fractura y la propagación de esta, además de que altos contenidos de fibra ocasionan aglomeración de la fibra lo que provoca que se formen zonas de mayor concentración de esfuerzos y por consecuencia mayor probabilidad de propagación de la fractura. La resistencia al impacto para materiales híbridos con 20 y 30% de fibra mostró que al añadirle agente acoplante a los composites la resistencia al impacto continua siendo muy similar a la de los composites sin MAPE, algo que se observó en los composites con MAPE fue que conforme aumentaba el contenido de fibra de coco la resistencia al impacto se iba incrementando, contrario a lo que sucedió cuando no se usó agente acoplante donde se ve que la resistencia al impacto es mayor con mayores contenidos de pino. Esto quiere decir que la adhesión interfacial entre el PE y el coco es mejorada por la adición del MAPE lo que hace que el composite pueda absorber mayor energía al momento del impacto.

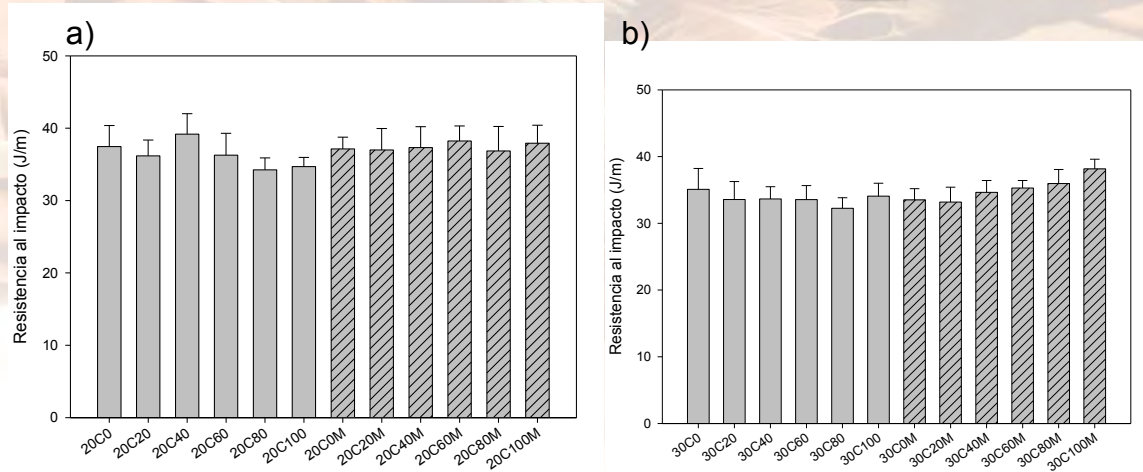


Figura 1. Resistencia al impacto de los composites: a) 20 % fibra total y b) 30% de fibra total.

Flexión

Los resultados de resistencia a la flexión se presentan en la figura 2 en dichas gráficas se puede observar que al aumentar el contenido de fibra la resistencia a la flexión aumenta. En la figura 2 se aprecia que al agregar fibra de coco la resistencia a la flexión de los composites de PE-pino sin MAPE se incrementó alrededor de un 10% de igual forma sucedió con 30% de fibra. El uso de MAPE cuando el contenido de fibra es del 20% no ayuda a incrementar la resistencia a la flexión. Sin embargo, para composites con contenidos de fibra del 30% el uso de agente acoplante permite que se logren incrementos del 30%. Al agregar MAPE a los materiales compuestos se mejora la adhesión entre la fibra y la matriz lo que ayuda a que el esfuerzo sea mejor distribuido¹¹. El aumento de la resistencia a la flexión ocurrió solo cuando se utilizó fibra de coco en los materiales compuestos, como se mencionó en la experimentación la fibra de coco es lavada antes de ser procesada y en cambio el pino se usa directamente como se obtiene de los



aserraderos por lo que tiene mayor cantidad de impurezas lo que probablemente interfiere en la reacción con el agente acoplante y por lo tanto no se logra mejorar la adhesión.

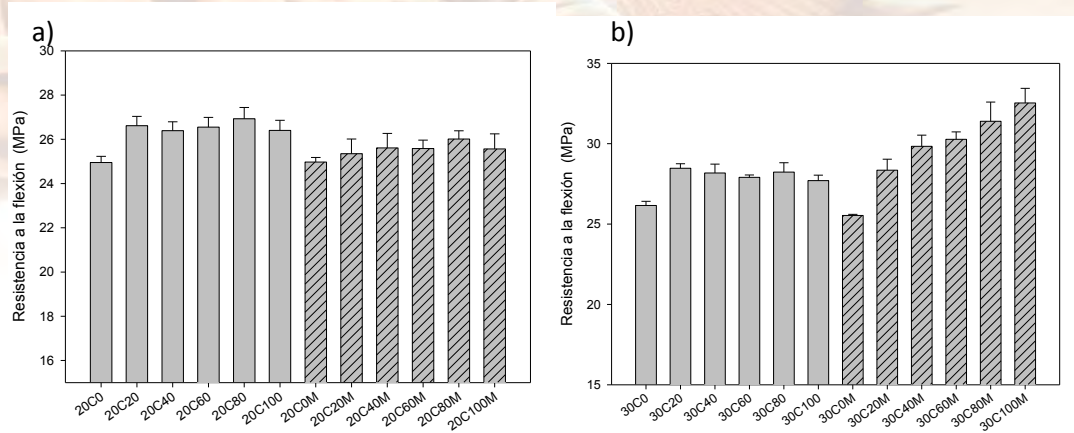


Figura 2. Resistencia a la flexión de los composites: a) 20 % fibra total y b) 30% de fibra total.

Los módulos de flexión de los composites híbridos se presentan en las figuras 3(a) y 3 (b) donde se ve que al aumentar el contenido de fibra en el composite aumenta los módulos de flexión. Nourbaksh y Ashori¹² mencionan que las mejoras en las propiedades de flexión de los composites con fibras naturales se deben a la adhesión de la fibra con la matriz que ayuda a que el esfuerzo se distribuya más uniformemente de manera que se necesita mayor energía para poder romper el enlace y sacar la fibra. La incorporación de agente acoplante ocasionó disminución en los módulos de flexión. La disminución en el módulo del material compuesto al añadirle agentes de acoplamiento puede deberse al efecto plastificante del bajo peso molecular del agente acoplante el cual causa una reducción de la rigidez de material compuesto^{4,5}.

a)

b)

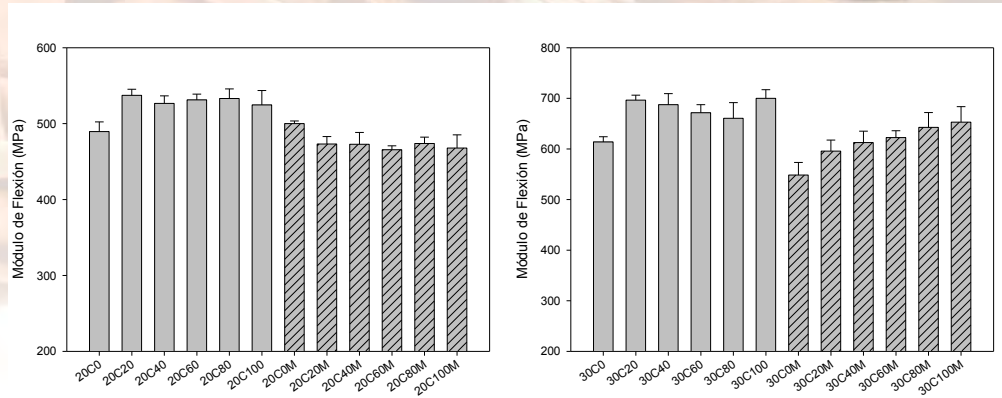


Figura 3. Módulo de flexión de los composites: a) 20 % fibra total y b) 30% de fibra total.

Tensión

Los resultados de resistencia a la tensión se presentan en las figuras 4(a) y 4(b). La resistencia a la tensión del PE puro fue de 24.6 MPa, no obstante, con contenidos de fibra del 20% el valor obtenido fue muy cercano al del puro PE, y para el caso de los composites con agente acoplante y composites híbridos con contenidos mayores de coco el valor de resistencia a la tensión fue igual o mayor al del puro PE. En los resultados de composites con 30% de fibra se observa que al aumentar el contenido de fibra la resistencia a la tensión disminuye al mezclar polímero con fibras la adhesión de los materiales es mala ocasionando una mala interfase polímero-fibra⁶ las fibras contienen ceras y componentes no celulósicos como lignina, pectina, hemi-celulosa que son los principales causantes de esta mala adhesión¹² el agregar agente de acoplamiento tuvo muy buenos resultados cuando la cantidad de fibra es mayor en este caso con 30% en la figura 4 se puede ver que se logró obtener una resistencia a la tensión de 26.7 MPa. Los resultados de resistencia a la tensión muestran que la hibridación y el uso de agentes de acoplamiento son un factor muy importante para mejorar dicha propiedad, el uso del MAPE como se puede observar mejora la adhesión del polímero con el coco, pero no la del polímero con el pino esto probablemente se debe a la composición del pino, que contiene una gran cantidad de extraíbles (tabla 1) lo cual puede impedir la reacción con el MAPE.

Tabla 1. Composición química de las fibras

	Pino	Coco
Extraíbles (%)	19	4
Ligninas (%)	31	37
Holocelulosa(%)	50	59

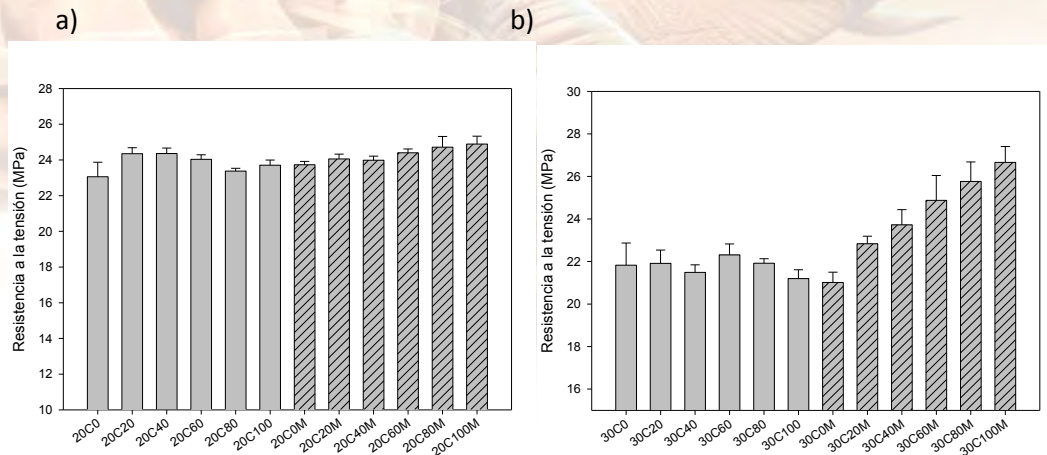


Figura 4. Resistencia a la tensión de los composites: a) 20 % fibra total y b) 30% de fibra total.

Conclusiones

Los resultados obtenidos a partir de las propiedades mecánicas muestran que en todos los casos es mejor utilizar fibras de coco, debido a que estas ayudan a hacer más resistente el material compuesto. Sin embargo, aunque uno de los principales objetivos de la hibridación es la mejora en las propiedades mecánicas, también hay otro objetivo que se busca y es el de utilizar materiales de bajo costo o de reciclado, que aunque no mejoran las propiedades mecánicas ayuden a reducir los costos de producción. En este caso las fibras de coco se obtienen a partir de la cascara de coco lo cual lleva un proceso largo y costoso, mismo que se mencionó en el marco teórico, además las fibras de coco son muy resistentes lo que hace que su procesamiento sea complicado por el desgaste que ocasiona a los equipos. En cambio el pino es un desecho de la industria maderera y su manejo es muy fácil. De esta forma la mezcla de las fibras de coco con el pino para elaborar composites es una opción para mejorar los costos y las propiedades de un material elaborado a partir de una sola de las fibras y sin necesidad de ocasionar tanto desgaste a los equipos.

Referencias

- ¹ Khan M.A., Ganster J., Fink H.P., *Composites: part A*, **40**, 846-851 (2009).
- ² Athijayamani A., Thiruchitrambalamb M., Natarajana U., Pazhanive B., *Mater Sci Eng A*, **517**, 344-353 (2009).
- ³ Selke S.E., Wichman I. *Composites Part A*, **35**, 321-326 (2004).
- ⁴ Lu J.Z., Wu Q., Negulescu I.I., *J Apply Polym Sci*, **96**, 93-102 (2005).
- ⁵ Khalid M., Ali S., Abdullah L.C, Ratnam C.T. and. Thomas Choong S.Y., *Int J Eng Technol*, **3**, 79-84 (2006).
- ⁶ Nourbakhsh A., Ashori A., *Polym Composite*, **29**, 569-573 (2008).
- ⁷ Li X., Tabil L.G., Panigrahi S., *J Polym Environ*, **15**, 25-33 (2007).
- ⁸ Gwon J.G., Lee S.Y., Chun S.J., Doh G.H., y Kim J.H., *Korean J Chem Eng*, **27**, 651-657 (2010).
- ⁹ Ramezani-Kakroodi A., Leduc S., Rodrigue D., *J Appl Polym Sci*, **124**, 2494-2500, (2012).

¹⁰ Leduc, J.R. Galindo Ureña, R. González-Núñez, J.R. Quirarte, B. Riedl and D. Rodrigue, Polym. Compos. **16**, 115-121, (2008)

¹¹ Mohanty A., Misra M., Drzal L., Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites, Taylor & Francis Group, (2005).

¹² Ku, H. Wang, N. Pattarachaiyakoop, M. Trada, Composites: Part B **42**, 856-862, (2011)

Nucleation and growth of ZnO nanowires thin films by SEM

N. Castillo¹, J. A Tenorio-López² and M.E. Martínez Morales¹

¹Instituto Politécnico Nacional,ESIQIE, Zacatenco, 07738 Mexico, D.F.

²Universidad Veracruzana. Facultad de Ciencias Químicas.

E-mail: memartinezm@yahoo.com.mx

RESUMEN

The study of the nucleation and growth and some principal details of the crystallographic grain structure of zinc oxide thin films obtained from acetate zinc solution by ultrasonic spray pyrolysis deposition were studied using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). At the same time, we investigated the effects of some deposition parameters to achieve ZnO films: as deposition. The microstructure and chemical properties of ZnO depend on the synthesis method that is the crystal morphology is strongly influenced by experimental conditions.

Keyword: ZnO, SEM, TEM, nucleation

1.Introduction

The microstructure and chemical properties of ZnO depend on the synthesis method that is the crystal morphology is strongly influenced by experimental conditions including chemical species in the solution, many different methods such as sputtering [1], vacuum evaporation and spray pyrolysis [2]. This last technique can be distinguished from the others due to its simplicity, low cost and efficiency, and it provides a powerful tool for synthesis of various film structures from the point of view of particle habits and their associations) with significant differences in morphology, by varying the pyrolysis conditions. Using zinc acetate as a precursor makes it possible to obtain layers without contamination. The additional advantage of zinc acetate is its high vapor pressure [3].

In this work, ZnO thin films have prepared use the sol gel technique [4]. Very short residence times of several seconds are mostly sufficient to ensure the formation of the desired spherical nanoparticles. During the last decade, a number of authors have employed the spray pyrolysis technique for the preparation of different kinds of nanoparticles [5, 6, 7]. For a long time, thin films have been technologically prominent in optical coatings, semiconductor devices and protection corrosion. Many of these applications require increasingly complex and advanced growth, in the same time thin films are of interest from some different points of view, also crucial within physicochemical science itself in exploring differences between three dimensional and quasi-two-dimensional states



of matter: the decrease in conductivity of thin metal films, the variation in thermodynamic properties, or chemical reactivity, as a function of film thickness are examples. The production of these films usually proceeds through nucleation and growth stages. Such stages involve adsorption, surface diffusion, chemical binding and other atomic processes at surfaces. The purpose of this paper is to describe the basic physical mechanisms involved in the nucleation and growth of thin films of materials on solid surfaces by sol gel technique. Comparing with bulk material physical properties of nanoparticles deposits on substrates could be strong different depending particularly on the development of morphology and structure. Features like shape, orientation, particle size and others have determined to early stages of nucleation and growth can be influenced by the deposition variables. Thus, detailed knowledge of such correlations is useful for optimizing film production processes [8].

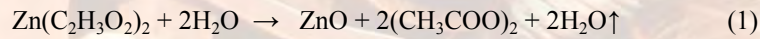
Using sol gel method assisted by microwave heating, involucres thermal decomposition. Furthermore, the film is usually composed of 1 overlapping particles of metal salt has converted into oxides on the heated substrate to form nanowires.

The properties of deposited films can be varied and thus controlled by changing the deposition time and velocity. Thin film formation involves the formation of growth nuclei and film growth around these nuclei. Also, as mentioned before, the growth is dependent on the energy of the depositing particles, and their interaction with the atoms in the solid. Furthermore, the nucleation and the first film growth processes depend upon the surface energy. In Figure 1 stage 6), various processes involving nuclei (or atom clusters) on a substrate have illustrated. Nucleation and film growth involve individual atoms or molecules striking the substrate surface, condensing onto the surface by equilibrating energetically with the surface atoms, diffusion on the surface, and clustering to form nuclei which grow together and evolve into the final coating. The balance between growth and dissolution processes has controlled by the total free energy of the cluster, relative to a group of individual atoms [9].

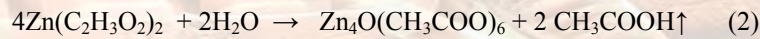
2. Materials and Method

The solution has prepared, by dissolving zinc acetate in millipore water 18 MΩ resistance to have the concentration of 0.06 M. Stirred at room temperature for 30 min to yield a clear and homogeneous solution. ZnO solution heated on silicon substrates at different deposition time. As the temperature increased, the ZnO nanoparticles formed by the following chemical reactions:

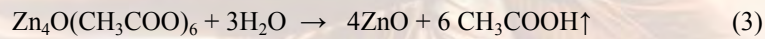
heat



heat



heat



heat



The X ray diffraction patterns of the nanoparticles characterized by X-ray diffraction (XRD, Rigaku D/max-2500, Cu K α , 50kV, 200 mA). The morphology and structure examined with field emission scanning electron microscope SEM (FEG, Hitachi S-5500 0.4nm at 30KV).

3. Results and discussion

X-ray diffraction studies of the different deposition time and the effect of time deposited presented in Fig.2. It is clear that all films are crystalline, and the growth preferential direction is altered from (101) to (002) with the increase of the deposition time. All samples are crystalline indicate high quality because (002) orientation is strongly observed in the XRD patterns (Fig. 1). The XRD pattern was indexed and compared with the JCPDS database (JCPDS card 80-0075). It determined that the product was a hexagonal structure ZnO.

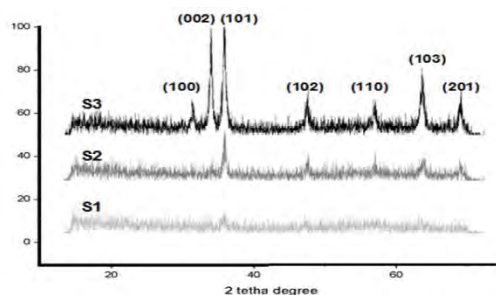


Figure 1. X-ray diffraction pattern of ZnO@SiO₂ obtained by sol gel.



By using Bragg's law for diffraction at the plane (101) spacing equation for hexagonal structure, calculate lattice parameters are $a = b = 0.3253$ nm and $c = 0.5209$ nm, which are close to those of the JCPDS database. The X-ray diffractogram of the ZnO nanoparticles portrayed in Fig. 2. The prominent peaks labeled by filled circles at 31.728, 34.400, 36.212, 47.494, 56.519, 62.803, and 68.81 correspond to the (100), (002), (101), (102), (110), (103) and (201) planes confirming the formation of hexagonal zinc oxide phase (JCPD80-0075 for zinc oxide).

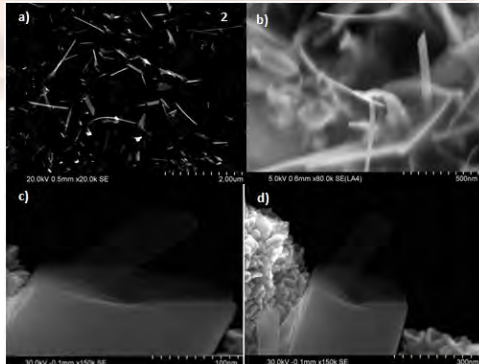
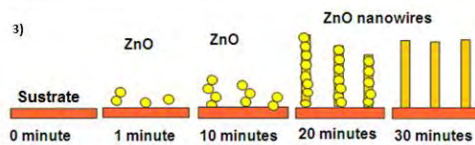


Figure 2. ZnO@Si SEM image of ZnO@Si grown by sol gel method deposited using Zinc acetate solutions, at different magnification.



The morphology and particle size of zinc dioxide thin (20–300 nm) films obtained from zinc acetate using scanning electron microscopy (SEM). Thin film microstructure is strongly influenced by time of deposition and heating time in microwave radiation. We could observe in figures 2 the formation of nanorods at different magnification.

In this work, we studied the phenomena of nucleation and growth determined by deposition time. XRD data reflecting the evolution in the predominant orientation of grain planes parallel to the substrate film interface as a function of time deposition has shown in figure 6.

In Figures 3, 4 and 5, we observed S3 plan-view SEM images of ZnO@Si grown by sol gel method using zinc acetate solutions corresponding 0.2, 0.4 and 0.5 hour time deposition respectively. In figure 3 at 0.2 h, the phenomena of nucleation begin, and some nuclei began to growth. In figure, 4 at 0.4 hour grain formed.

4 Conclusions

ZnO nanowires with hexagonal structures and different thickness and crystal size could be obtained by sol gel process varying the deposition time. The decomposition temperature also influences the crystalline, texture and other physic chemical properties of the deposited films nucleation phenomena have affected by chemical rate as a function of temperature. At different time of heating at microwaves we obtained larger average particle size when the deposition time increased. The reaction temperature significantly affected the crystalline of nanoparticles in thin films. Thin film generation process consists in control in which the concentration of nuclei is low and the second, is the nucleation surface reaction which the concentration of nuclei is enough large and the latter when the chemical reaction is accomplished at higher deposition time.

- [1] B. Pal and M. Sharon. *Mat. Chem. Phys.* 76 (2002) 82. Enhanced photocatalytic activity of highly porous ZnO thin films prepared by sol-gel process doi:10.1016/S0254-0584(01)00514-4
- [2] F. Peng, S.H. Chen, L. Zhang, H.J. Huang and Z. Y. Xie. *Acta Phys. Chem. Sin.* 21 (2005) 944. Preparation of visible-light response nano-sized ZnO film and its photocatalytic degradation to methyl orange, *Acta Phys. Chem. Sin.* 21 (2005), p. 944 ISSN: 10006818
- [3] H. Y. Ha, S. W. Nam, T. H. Lim, I. H. Oh and S. A. Hong. *J. Membr. Sci.* 111 (1996) 81. Properties of the TiO₂ membranes prepared by CVD of titanium tetraisopropoxide doi:10.1016/0376-7388(95)00278-2
- [4] S. Jaina, D. J. Skamsera, T. T. Kodasa, *Aerosol Science and Technology* 275 (1997) 575-590. 10.1080/02786829708965498.
- [5] A. Kassis and M. Saad, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 80(2003) 491-499. Fill factor losses in ZnO/CdS/CuGaSe₂ single-crystal solar cells doi:10.1016/j.solmat.2003.07.003
- [6] J. B. Lee, H. J. Kim, S. G. Kim, C. S. Hwang, S. H. Hong, Y.H. Shin, and N. H. Lee, *Thin Solid Films* 435(2003),179-185. Device characteristics of AlGaAs/InGaAs HEMTs fabricated by inductively coupled plasma etching doi:10.1016/S0040-6090(03)00405-X
- [7] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner, *Prog. Mater. Sci.* 50(2005)293. Recent progress in processing and properties of ZnO doi:10.1016/j.pmatsci.2004.04.001
- [8] D. Perednis, L. J. Gauckler, *Journal of Electroceramics*, 14, 103-111, 2005. Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis DOI: 10.1007/s10832-005-0870-x
- [9]. K.L. Choy and B. Su, *Thin Solid Films*, **388**(1-2), 9 (2001). Growth behavior and microstructure of CdS thin films deposited by an electrostatic spray assisted vapor deposition (ESAVD) process doi:10.1016/S0040-6090(00)01894-0.

Diseño, síntesis y caracterización de nuevas poliimididas a base de pireno.

José Luis Santiago-García¹, Manuel Aguilar-Vega², Felix Sanchez³, Cristina Alvarez¹, Javier de Abajo¹

¹Departamento de Química Macromolecular Aplicada. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Juan de la Cierva 3, Madrid, C.P. 2806. ²Laboratorio de Membranas. Unidad de Materiales. Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Calle 43 No. 130. Col. Chuburna de Hidalgo. Mérida, Yucatán, México. C.P. 97200.

³Departamento de Síntesis, Estructura y Propiedades de Compuestos Orgánicos, Instituto de Química Orgánica General, CSIC, Juan de la Cierva 3, Madrid 28006, España. *e-mail: jolusantiago@yahoo.com.mx

1. Introducción

Las propiedades de las poliimidias aromáticas (PIa); tales como, elevada estabilidad térmica, excelentes propiedades mecánicas y alta resistencia química, representan una ventaja para ser empleadas en diversos campos tecnológicos; por ejemplo, en la tecnología de membranas [1]. Sin embargo, muchas de las PIa son insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos debido a la rigidez de la cadena polimérica; por lo que muchos de los trabajos de investigación están enfocados a mejorar la solubilidad de la PIa para aumentar su procesabilidad, sin perder sus excelentes propiedades térmicas y mecánicas [2]. En un intento por desarrollar nuevas poliimidias aromáticas, en el presente estudio se diseñaron, sintetizaron y se caracterizaron una serie de poliimidias aromáticas que contiene unidades de pireno en la cadena principal. El pireno es un hidrocarburo aromático policíclico (PAH, por sus siglas en inglés) que consiste de cuatro anillos de benceno fusionados, los principales estudios relacionados al pireno se deben a su estructura electrónica, absorción de luz UV-visible y su espectro de emisión de fluorescencia; además, al ser un PAH muestra propiedades fotofísicas y electroquímicas, que pueden ser utilizadas en varias áreas científicas, principalmente como diodos orgánicos de emisión de luz [3]. Actualmente, existen reportes de la incorporación de pireno como grupo pendiente en poliimidias aromáticas [4]; sin embargo, aún no existen reportes de poliimidias aromáticas que incorporen unidades de pireno en la cadena principal; por lo tanto, en el presente estudio se reporta el diseño, síntesis y caracterización de nuevas poliimidias aromáticas a base del dianhídrido 3,8-difenilpireno-4,5-9,10-tetracarboxílico (DDPTD) (Fig. 1).

2. Metodología

Para el diseño de las nuevas poliimidias aromáticas se utilizó el software de Materials Studio 6.0. Primeramente, se utilizó el módulo Synthia para calcular algunos parámetros estructurales de varias poliimidias aromáticas a base del dianhídrido 3,8-difenilpireno-4,5-9,10-tetracarboxílico, DPPTD. Posteriormente, se seleccionaron tres poliimidias aromáticas, de las cuales se construyeron 20 celdas

de cada una (20 unidades repetitivas) con el módulo Amorphous Cell. Cada una de las celdas unitarias fueron sometidas a un protocolo de relajación usando simulación dinámica molecular (MDS), reportado por Maya et al. [5], esto con el fin de conocer la densidad (ver Tabla 1) y calcular la fracción de volumen



libre (FFV). En la sección de síntesis, el dianhídrido DPPTD se sintetizó siguiendo el protocolo descrito en la literatura [6]. Después, el dianhídrido DPPTD se utilizó para sintetizar las tres poliimidas aromáticas seleccionadas, utilizando el método de imidación en solo paso, usando piridina, ácido benzoico y nitrobenzono a 200°C (Fig. 1). Las nuevas poliimidas aromáticas sintetizadas fueron caracterizadas por FTIR, ¹H-NMR, solubilidad, difracción de rayos X y termogravimetría (TGA).

Tabla 1. Propiedades de nuevas poliimidas aromáticas

Poliimida	Volumen de van der Waals ^a (cm ³ /mol)	T _g ^a (°C)	Densidad (g/cm ³)			Permeabilidad ^a (Dow)		
			Synthia ^a	MDS ^b	H ₂ O	O ₂	N ₂	CO ₂
DPPTD-6F	387.17	314	1.4031	1.3473	1.3835	99.7	24.7	437.7
DPPTD-MIMA	430.11	321	1.1905	1.0793	1.1435	280.8	75.5	1352.3
DPPTD-TMPD	322.66	383	1.2719	1.1649	1.1863	142.5	36.3	645.9

^a) Calculado utilizando el modulo Synthia de Materials Studio; ^b) calculado después de un proceso de simulación dinámica molecular.

3. Resultados y discusión

En la tabla 1 se muestran algunas propiedades de las nuevas poliimidas a base del dianhídrido 3,8-difenilpireno-4,5-9,10-tetracarboxílico (DPPTD). El cálculo de la fracción de volumen libre (FFV) demostró que estas poliimidas presenta elevados valores de FFV que van desde 0.145 hasta 0.215, usando los datos de simulación dinámica molecular y de 0.122 hasta 0.182, usando datos experimentales. Posteriormente, la síntesis del DPPTD se llevó a cabo en tres pasos, 1) benzoilación del naftaleno para producir 1,5-dibenzoil naftaleno (DBN); 2) reducción del grupo cetona presente en DBN para producir 1,5-dibencilnaftaleno y 3) condensación Diels-Alder de 1,5-dibencilnaftaleno con anhídrido maléico [6]. La síntesis del dianhídrido DPPTD se confirmó por ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) 7.52 (m, 10H, Ar-H), 7.45 (d, 2H, Ar-H), 9.30 (d, 2H, Ar-H); HRMS (ESI) m/z [M] calculado para C₃₂H₁₄O₆ 494.46; encontrado 495; y por análisis elemental: calculado para C₃₂H₁₄O₆: C 77.73, H 2.85, encontrado C 77.48, H 2.70.

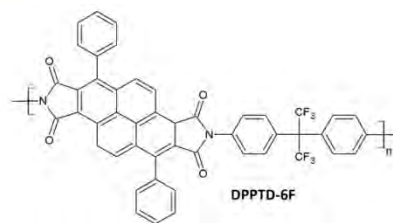
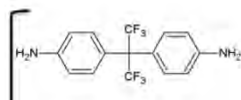




Figura 1. Esquema de síntesis de nuevas poliimididas aromáticas que incorporan pireno en la cadena principal.

Las nuevas poliimididas aromáticas se sintetizaron utilizando el dianhídrido 3,8-difenilpireno-4,5-9,10-tetracarboxílico (DPPTD) y tres diaminas disponibles comercialmente, 4,4'-hexafluorisopropilideno diamina (6F), 4,4'-metileno-(2-isopropil-6-metil) anilina (MIMA) y 2,4,6-trimetil-*m*-fenilendiamina (TMPD), en nitrobenceno por el método de imidación química en un sólo paso, como se muestra en la figura 1. La síntesis de las poliimididas se confirmó por FTIR y por $^1\text{H-RMN}$ (Fig. 2). El espectro de FTIR de las poliimididas mostró bandas de absorción a 1770 (C=O, estiramiento asimétrico), 1710 (C=O, estiramiento simétrico), 1350 (C-N, estiramiento), correspondientes a las bandas características del enlace imida. Además, las poliimididas DDPTD-MIMA y DPPTD-TMPD, mostraron bandas de absorción a 2927 (C-H, estiramiento) correspondientes a los grupos metilos. Por otra parte el espectro de $^1\text{H-RMN}$ no mostró protones aminos o ácidos, lo que indica que se llevó a cabo una imidación completa.

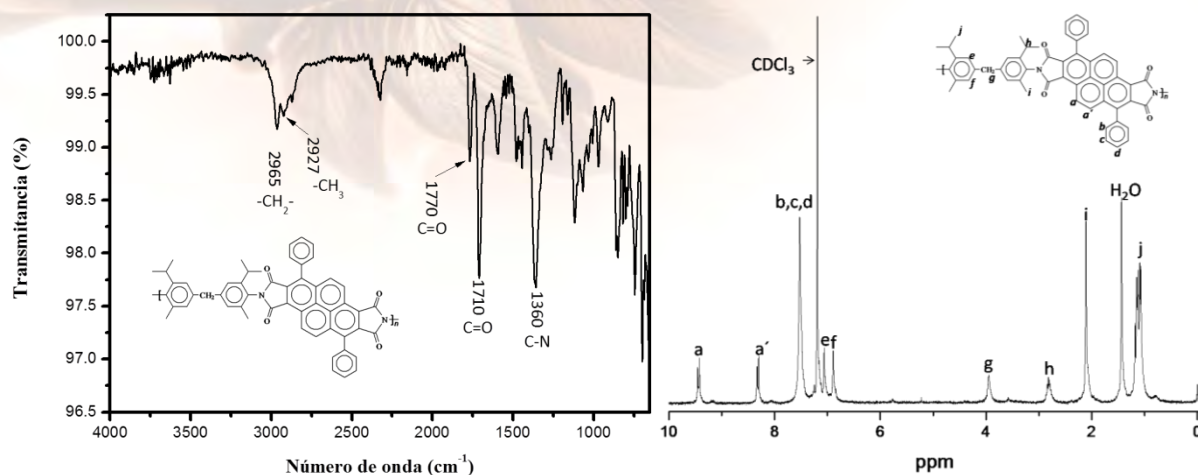


Figura 2. Espectros de FTIR y 1H-NMR de la poliimida DPPTD-MIMA.

Posteriormente, se evaluó la solubilidad de las nuevas poliimidias en diferentes disolventes (Tabla 2). Es bien sabido que la incorporación de grupos voluminosos como el trifluorometilo (-CF₃) contribuyen a mejorar la solubilidad [7]. Sin embargo, en el presente estudio la poliimida DPPTD-6F fue la menos soluble; mientras que la poliimida DPPTD-MIMA resulto ser soluble en todos los disolventes evaluados. Esta conducta puede ser debido a que los grupos propilos pendientes en la poliimida DPPTD-MIMA disminuyen la densidad de empaquetamiento de la cadena y las interacciones intermoleculares [8]. Por lo tanto, las membranas de la nuevas poliimidias se elaboraron por el método de evaporación del disolvente utilizando NMP, para poder compararlas (Fig. 3).

Tabla 2. Solubilidad de las nuevas poliimidias sintetizadas.

Poliimide	Solventes						
	<i>m</i> -cresol	NMP	DMAc	DMF	CHCl ₃	Tolueno	THF



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

DPPTD-6F	-	+	-	-	-	-	-
DPPTD-MIMA	+	+	+	+	+	+	+
DPPTD-TMPD	+/-	+	+	+	+	-	+

La prueba de solubilidad se llevó a cabo utilizando 5 mg de poliimida en 1 mL de disolvente. +: soluble; +/-: soluble en caliente; -: insoluble aún en caliente.

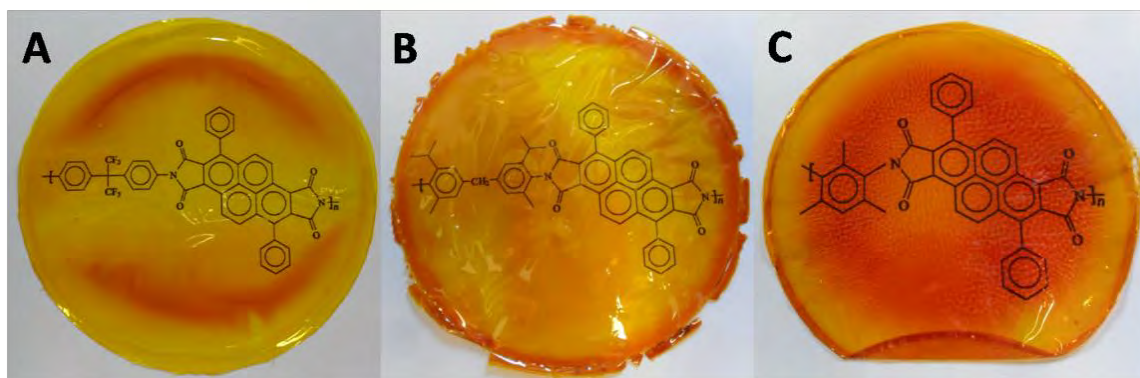


Figura 3. Membranas densas de las nuevas poliimidias aromáticas sintetizadas utilizando en dianhídrido DPPTD.

En la figura 4 se muestran los difractogramas de las membranas de poliimidias a base del dianhídrido DPPTD. El patrón de difracción observado indicó que las tres poliimidias aromáticas son amorfas. La estructura amorfa observada puede ser atribuido a la introducción de grupos isopropilos, metilos y trifluorometilos dentro de la cadena polimérica, los cuales disminuyen las interacciones intermoleculares y la densidad de empaquetamiento, dando como resultado un impedimento en las interacciones π - π características de las estructuras planas conjugadas que posee la molécula de pireno [3]. Por otra parte, la estabilidad térmica de las nuevas poliimidias aromáticas se evaluó por análisis termogravimétrico en atmósfera de nitrógeno (Figura 4). La temperatura de descomposición del 5% (T_{d5}) en peso vario desde 505 hasta 560°C; mientras que la temperatura de descomposición del 10% (T_{d10}) en peso fue de 535 a 590 °C, siguiendo el siguiente orden de estabilidad DPPTD-MIMA < DPPTD-6F < DPPTD-TMPD. Además, la masa residual a 800°C fue superior al 67% en todas las poliimidias evaluadas. La elevada estabilidad



térmica, elevado FFV y buenas propiedades de solubilidad indican que estas poliimidas pueden encontrar aplicación en diversos campos tecnológicos, tales como, la manufactura de microelectrónicos, elaboración de diodos orgánicos emisores de luz (OLED) y en la tecnología de membrana para separación de gases, entre otras.

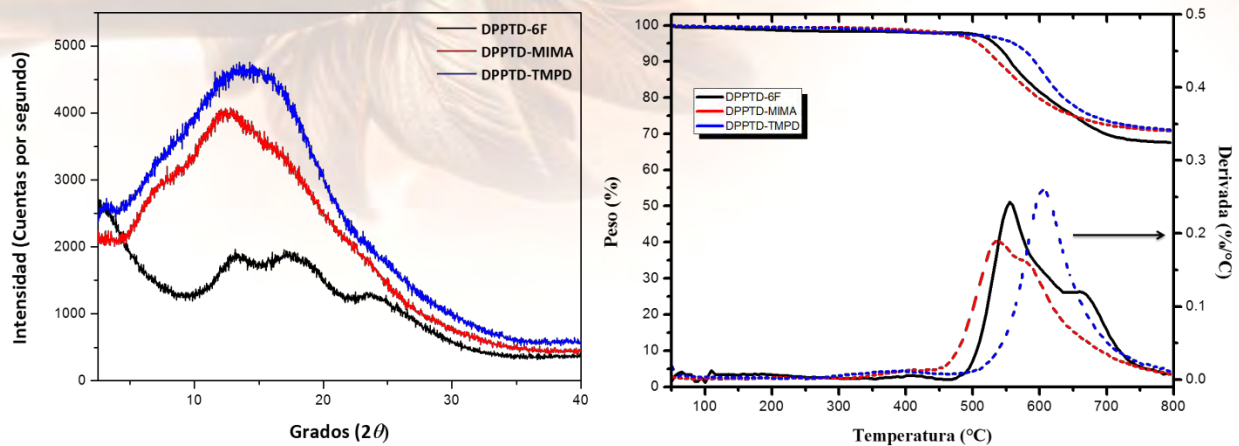


Figura 4. Difractograma y análisis termogravimétrico de las nuevas poliimidas aromáticas a base del dianhídrido DPPTD.

4. Conclusiones

En el presente estudio se sintetizaron nuevas poliimidas aromáticas utilizando el dianhídrido 3,8-difenilpireno-4,5-9,10-tetracarboxílico (DPPTD) y tres diaminas aromáticas comerciales, a través de una reacción de imidación química en un sólo paso. Las tres poliimidas sintetizadas son capaces de formar membranas densas, son amorfas y presentan una elevada estabilidad térmica. Además, presentan elevada fracción de volumen libre lo que sugiere su uso en la tecnología de membranas para la separación de gases.

Agradecimientos

J. L. Santiago García agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo otorgado para realizar una estancia posdoctoral (No. 186332) en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC), Madrid, España.

Referencias

- [1] J. de Abajo and J.G. de la Campa (1999) Processable aromatic polyimides. *Advances in Polymer Science*, Vol. 40:23-59.
- [2] A. Ghosh, S.K. Sen, S. Banerjee, B. Voit (2012) Solubility improvements in aromatic polyimides by macromolecular engineering. *RSC Advances*, 2:5900-5926.
- [3] J.Y. Hu, T. Yamato (2011) Synthesis and photophysical properties of pyrene-based multiply conjugated shaped light-emitting architecture: toward efficient organig-light-emitting diodes; en: *Organic light emitting diodes: materials, process and devices*, Ed. Seung Wan Ko. InTech, CC BY NC SA.
- [4] Y-C Kung, W-F Lee, S.H. Hsiao, G-S Liou (2011) New polyimides incorporated diphenylpyrenil amine unit as fluorophore and redox-chromophore. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 49(8):2210-2221.
- [5] E.M. Maya, I. García-Yoldi, A.E. Lozano, J.G. de la Campa, J. de Aabjo (2011) Synthesis, characterization, and gas separation properties of novel copolyimides containing adamantly ester pendant group. *Macromolecules* 44: 2780-2790.
- [6] E. Clar, M.M. Lovat, W. Simpson (1974) New benzenogenic diene synthesis. *Tetrahedron* 30: 3293-3298.
- [7] M.G. Dhara and S. Banerjee (2010) Fluorinated high-performance polymers: poly(arylene ether)s and aromatic polyimides containing trifluoromethyl groups. *Progress in Polymer Science* 35: 1022-1077.
- [8] X. Huang, W. Huangn, J. Liu, L. Meng, D. Yan (2012) Synthesis of highly soluble and transparent polyimides. *Polymer International* 61:1503-1509.



Nanocompuestos base poliestireno de alto impacto (HIPS)/MWCNT: Efecto de la microestructura de la fase dispersa en el HIPS sobre la concentración crítica de percolación.

Florentino Soriano-Corral¹, Sergio A. Zertuche-Martínez², Ramón E. Díaz de León-Gómez¹, Sergio Zertuche-Rodríguez¹, Adali O. Castañeda-Facio²

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna No. 140 San Jose de los Cerritos, 25294, Saltillo, Coahuila. México.

²Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Coahuila. Blvd. V. Carranza s/n. Saltillo, Coah. Mexico.

RESUMEN. Se sintetizó y caracterizó poliestireno de alto impacto (HIPS), mediante polimerización radicalica en masa y masa-suspensión, se utilizó polibutadieno como hule precursor, estireno monómero y poliestireno con dos diferentes pesos moleculares (66 y 103 kg/mol). Los HIPS sintetizados se mezclaron en fundido con nanotubos de carbono de pared múltiple, previamente, modificados por plasma (MWCNT-MP). Se utilizaron 0.6, 0.8, 1, 2, 3 % en peso de MWCNT-MP. Mediante el análisis termogravimétrico (TGA) y el uso del microscopio electrónico de transmisión (TEM), se comprobó que los MWCNT fueron modificados superficialmente, así, la cantidad de poliestireno adherido fue de 5.12 % en peso correspondiente a una capa superficial de 3-6 nm. Los nanocompuestos obtenidos se evaluaron en cuanto a: resistencia a la tensión, resistencia al impacto, porcentaje de elongación, donde no se observan cambios significativos debido a la baja concentración de MWCNT utilizada, conservándose los valores intrínsecos de los HIPS utilizados. Se determinaron parámetros reológicos, a fin de establecer la concentración crítica de percolación reológica, encontrándose en un intervalo de 1-2 % en peso de MWCNT-MP, para corroborar este comportamiento se evaluó la resistividad eléctrica. Por otro lado, y para establecer el grado de dispersión de los MWCNT-MP en el HIPS, se realizó un estudio por microscopía electrónica de barrido, observándose una distribución de MWCNT-MP homogénea.

1. Introducción.

La nanotecnología es un área de la ciencia dedicada a la manipulación y control de la materia a escala nanométrica (10^{-9} m), donde, los materiales presentan propiedades diferentes o inexistentes en su forma macroscópica. El control de la morfología estructural (nanopartículas), ha dado origen al desarrollo de esta ciencia, lo que se refleja en la creación de materiales con nuevas y/o mejores propiedades. Las nanopartículas pueden ser incorporadas en otros materiales como cerámicos y/o polímeros lo que modifica las propiedades del material base. Por ejemplo, nanocompuestos poliméricos conductivos, electricamente,



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

son obtenidos a partir, de nanopartículas conductoras como: Al, Au, Ag, Pd, Cu y C [1]. Sin embargo, la incorporación, distribución y dispersión de las nanopartículas en una matriz polimérica representa un reto, debido a la pobre afinidad que estas pueden presentar con los polímeros. De aquí que existan diferentes métodos químicos y/o físicos para el tratamiento superficial de las nanopartículas, entre los que destaca la modificación por plasma en fase gas, el cual consiste en la deposición de una capa de polímero a partir de plasma-polimerización de determinado monómero.

En lo que se refiere, específicamente a nanocompuestos poliméricos base nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT), se ha encontrado que pequeñas porciones volumétricas de CNT (menores al 5%) proporcionan una mejora comparable con las cargas convencionales (10-40%), presentando, alta durabilidad, alta resistencia, peso ligero, y flexibilidad [2]. Por lo que los nanocompuestos a base de CNT se están utilizando en aplicaciones como: transporte, automotriz, aeroespacial, artículos deportivos, energía y los sectores de infraestructura..

Para que los CNT proporcionen un cambio efectivo y/o nuevas propiedades en el material compuesto deben presentar: buena dispersión, disminución en la tensión interfacial mediante la modificación superficial y la alineación u orientación de los mismos. Cuando la dispersión de los CNT en el polímero es pobre, no se logra una buena distribución y se obtiene una mezcla con CNT aglomerados y las propiedades son iguales a las presentadas por compuestos con cargas tradicionales. Mientras que cuando las cadenas de polímero son capaces de penetrar entre los CNT, se obtiene un nanocompuesto intercalado, lo que indica un estado de dispersión y distribución parcial en el nanocompuesto, el estado de dispersión influye fuertemente en la transferencia de carga a la red de nanotubos una vez que el compuesto es expuesto a una deformación [3]. Sin embargo, los estudios sobre nanocompuestos base CNT se enfocan en matrices poliméricas de una fase. No obstante, en los últimos años ha crecido el interés en estudiar mezclas de polímeros debido a la sinergia en propiedades que estos pueden presentar i. e. la incorporación y dispersión de nanopartículas en poliestireno de alto impacto (HIPS), constituido por una fase continua de poliestireno (PS) y una fase dispersa de hule -generalmente polibutadieno (PB)- en forma de partículas discretas con mono o múltiples oclusiones de PS, y que son las responsables del incremento en la tenacidad de este tipo de materiales. Al respecto, Meincke [4], estudió la incorporación de CNT en una mezcla de ABS/Poliamida 6 (PA6), demostrando que la incorporación de una fase dispersa (ABS) en la matriz de PA6, da lugar a un fenómeno conocido como “doble percolación” y que además la percolación de los CNT en el sistema heterogéneo se alcanza a una concentración de 3 % en peso, mientras que la concentración utilizada en un sistema PA6/CNT fue de hasta un 6 % en peso.

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™


PEMEX
PETROQUIMICA


CICY


FESAPALU
FEDERACIÓN ESTADAL DE
CIENCIAS Y TECNOLOGÍA


CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología







Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

Universidad Veracruzana



De acuerdo a lo anteriormente descrito, el presente estudio se enfocó a la incorporación de MWCNT, modificados por plasma en fase gas, en 3 diferentes HIPS (RXN1, RXN2 y RXN3) sintetizados mediante el proceso masa suspensión. Fundamentalmente, se estudió el efecto de la fracción volumen de la fase dispersa (partículas de PB) en los diferentes HIPS sobre la concentración crítica de percolación, es decir, sobre la concentración en la que se forma una red continua de MWCNT.

2. Experimental.

Para la preparación de los nanocompuestos se utilizaron MWCNT de CheapTubes Inc. Así mismo, tanto para la modificación de los nanotubos como para la síntesis del poliestireno de alto impacto (HIPS) se utilizó estireno (S) de Poliformas de México. Para la síntesis del HIPS se utilizó un hule

polibutadieno (PB) DIENE 40 de Dynasol Elastomeros, y 2 poliestirenos (PS) con Mn de 103 y 66 kg/mol de Resirene. La modificación de los MWCNT se llevo a cabo en un reactor de plasma diseñado por Ramos et. al. [5]. Para la caracterización de los MWCNT modificados y sin modificar se utilizó un microscopio TITAN 80-330 kV, se corroboró el % en peso de PS depositado en los MWCNT mediante análisis termogravimétrico (TGA).

Los HIPS se sintetizaron en un reactor Parr de tipo intermitente, utilizando: 92 % en peso de estireno, 8% en peso de hule PB DIENE 40 (RXN1), y un 5 % en peso de PS para el caso de los HIPS sintetizados a partir de una solución heterogénea (RXN1 y RXN3, para los 3 HIPS se utilizó un sistema de iniciación constituido por BPO/Lupersol 233M75 (0.1 % en peso). En la Tabla I se muestran las características físico-químicas, morfológicas y de desempeño, mas importantes, de los diferentes HIPS sintetizados.

Para la incorporación de los MWCNT en los diferentes HIPS se utilizó un mezclador CWB Brabender ATR, a una $T=200^{\circ}\text{C}$, a 60 rpm durante un $t=12$ min, se utilizó un 0.1 % en peso de Irganox 1076 como antioxidante. Los MWCNT se incorporaron al HIPS en concentraciones de 0.6, 0.8, 1, 2, 3 % en peso. Los HIPS con y sin MWCNT-MP se evaluaron en cuanto a propiedades mecánicas y de impacto de acuerdo a las normas ASTM D 638 y 356, respectivamente. Finalmente se determinó la resistencia eléctrica de todos los HIPS/MWCNT-MP obtenidos, utilizando un medidor de resistencia eléctrica superficial ACL 390.

3. Resultados y discusiones.

Respecto al análisis por TEM de los MWCNT-MP, en la Figura 3.1 se muestran las imágenes a distintas magnificaciones. Se observa la presencia de una delgada capa de PS en la superficie de los MWCNT de



un espesor aproximado de 3 nm. Mediante la obtención de la FFT se pudo constatar la estructura cristalina de las paredes del nanotubo, y que la capa exterior corresponde a carbono amorfo constituyente del PS.

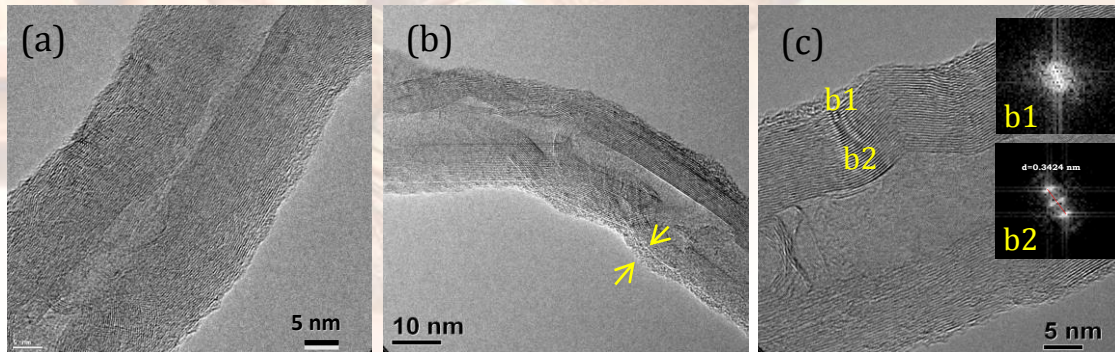


Figura 3.1 MWCNT-MP a diferentes magnificaciones: a) MWCNT sin modificación y b) MWCNT-MP, c) FFT para los MWCNT-MP.

En la Tabla I se muestran los parámetros morfológicos de los diferentes HIPS sintetizados. Se observa un aumento en el D_p y la Φ para los HIPS RXN2 y RXN3, el cual se atribuye, al aumento en la relación de viscosidades entre las fases ($\eta_{S/PS}/\eta_{S/PB}$), como consecuencia de la incorporación del PS, además de un menor PS injertado (PSI). Cabe mencionar que para el caso de los HIPS RXN2 y RXN3 se observaron partículas de hule que alcanzan hasta 5 μm de diámetro, similar al observado por Baer [6].

Tabla I Parámetros morfológicos y físico-químicos de los HIPS sintetizados.

RXN	Φ	D_p (μm)	CG ¹ (%)	PSI ² (%)	Mn (kg/mol)
1	0.3583	1.42893	37.04	29.04	131
2	0.3895	1.65949	35.44	27.44	159
3	0.3987	1.77276	38.75	30.75	126

¹CG, Contenido en gel o porcentaje de insolubles en un HIPS, ²PSI, poliestireno injertado definido como el PS unido física y químicamente en la fase dispersa. El PSI se calcula restando el porcentaje de hule inicial (8% en todos los casos) del CG.

Respecto al desempeño mecánico, en la Figura 3.2a se muestran los resultados de esfuerzo a ruptura (σ) y porcentaje de elongación (ϵ) en función de la concentración de MWCNT para los tres HIPS sintetizados. Se observa que los HIPS de referencia (sin MWCNT) alcanzan valores de σ de 22.5, 27.85 y 22.75 MPa. Considerando específicamente el incremento en tensión obtenido para el HIPS RXN2, respecto a RXN1 y 3, este se asoció a un menor CG (35 %) y por lo tanto a un mayor % en peso de PS (65%), además, de que



presentó un mayor Mn (159 k/mol). En la misma Figura 2a se observa que no existe una diferencia significativa en σ , independientemente del HIPS de referencia y la concentración de MWCNT en los nanocompositos.

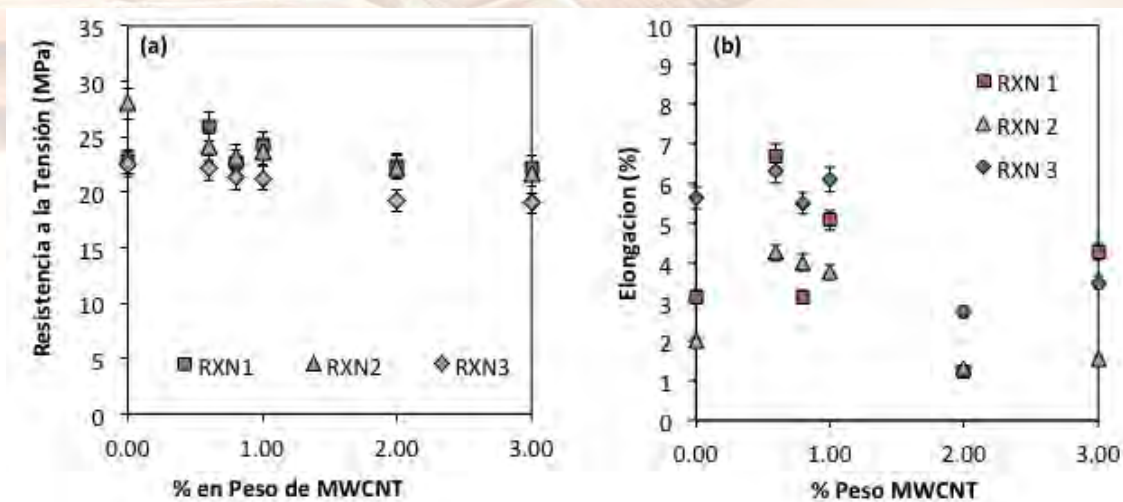


Figura 3.2. Comportamiento de: a) resistencia a la ruptura y b) % de elongación en función de la concentración de MWCNT-MP.

En la Figura 3.2b se muestran los valores ϵ donde, se observa que independientemente del sistema de reacción, existe un incremento ϵ en el intervalo de concentraciones de MWCNT de 0.6-1 % en peso, lo que indica una distribución homogénea de los MWCNT en el sistema, debido a la modificación superficial de los MWCNT. Se observa, además, una disminución en ϵ a concentraciones del 2 y 3 % en peso, tal comportamiento se atribuyó a la presencia de una red continua de MWCNT que incrementa su elasticidad. Para el caso de la resistencia al impacto (RI) la variación en dicha propiedad no fue significativa, sin embargo, en un intervalo de 0.8-1 % en peso de MWCNT se presentó un incremento en dicha propiedad de 1.3 hasta 1.4, independientemente del sistema estudiado.

En la Figura 3.3 se muestra el $\tan \delta$ (G''/G') para los sistemas RXN1 y RXN2 a las diferentes concentraciones de MWCNT-MP utilizadas. Se observa que un aumento en la concentración de MWCNT provoca una disminución de $\tan \delta$ a baja frecuencia angular (ω), debido, obviamente al incremento en G' al incorporar mayor cantidad de MWCNT (2 y 3% en peso), y por ende, la variación de esta propiedad



en función de ω disminuye considerablemente, este comportamiento es mejor conocido como percolación reológica [7]. Esto se corroboró mediante la determinación de la resistencia eléctrica superficial (R_s), que disminuyó 2 (10^{10} Ohms.cm) y 3 (10^7 Ohms.cm) ordenes de magnitud, respecto al HIPS (10^{12} Ohms.cm), en los sistemas RXN1 y RXN2, a una concentración de 3 % en peso de MWCNT, respectivamente. Sin embargo, para el caso RXN2, R_s disminuye 1 orden de magnitud (10^{11} Ohms.cm), es decir alcanza el limite de percolación a una concentración menor que los demas sistemas. Esto se debió a que el HIPS RXN2 presento la mayor Φ , por lo que requirió una menor concentración de MWCNT para formar una red tridimensional continua, elástica y electricamente hablando.

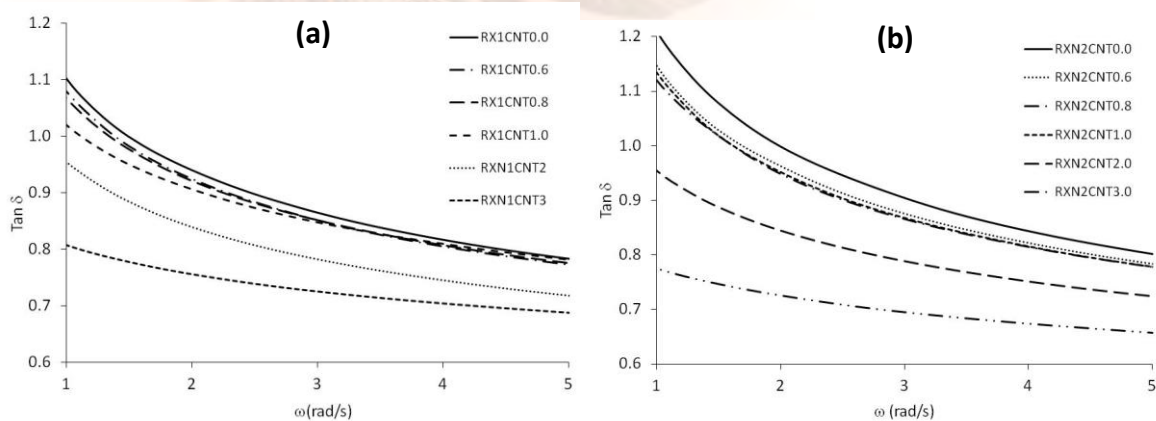


Figura 3.3. Tan δ en función de ω a diferentes concentraciones de MWCNT-MP a) RXN1 y b) RXN2.

Conclusiones.

Se logró una modificación superficial en los MWCNT. Reológicamente se determinó la P_c , que se corroboró mediante la medición de la resistencia superficial (R_s), esta se ubico en un intervalo de 2 a 3 % en peso en todos los casos. Asimismo, se encontró que un incremento en la Φ permite la reducción en la P_c , hasta un 2 % en peso, como se observó en los HIPS RXN2, obteniéndose una reducción en R_s de un orden de magnitud. Esto sin afectar de manera significativa las propiedades mecánicas inherentes del HIPS de referencia.



Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACyT por el apoyo económico brindado, para el desarrollo de este trabajo, mediante el proyecto No.156366. Asimismo, se agradece a los técnicos Francisco Zendejo, Fabián Chavez, Jesús Cepeda y Guadalupe Téllez por el apoyo técnico brindado.

Referencias.

- [1] Lin Y. and Chiu S.; Effects of oxidation and particle shape on critical volume fractions of silver- coated copper powders in conductive adhesives for microelectronic applications”, *Polymer Engineering and Science*; 44; 2075-2088 (2004).
- [2] Bandyopadhyaya, R., Nativ-Roth, E., Regev, O., & Yerushalmi-Rozen, R. Stabilization of individual carbon nanotubes in aqueous solutions. *Nano Lett.*, Vol. 2, pp. 25-28, ISSN 1530-6984(2002).
- [3] Chen Y.C., Raravikar N.R., Schadler L.S., Ajayan P.M., Zhao Y.P., Lu T.M., Ultrafast optical switching properties of single-wall carbon nanotube polymer composites at 1.55 μ m. *Applied Physics Letters*.,81(6):975-7 (2002).
- [4] Meincke O., Kaempfer D., Weickman H., Friedrich C., Vathauer M., Warth H. “Mechanical properties and electrical conductivity of carbon nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene” *Polymer* 45:739-748 (2004)
- [5] Ramos-de Valle L. F., Neira-Velázquez M. G., Hernández-Hernández E. “Surface modification of CNFs via plasma polymerization of styrene monomer and its effects on the properties of PS/CNF nanocomposites” *Journal of Applied Polymer Science* 107:1893-1899 (2008)
- [6] Baer M., Longmeadow, C. H. Lu, U. S. Patent 3,488,743, (1970).
- [7] Al-Ghamdi, A. S., & Ali, M. Y., *Advanced Materials Research*, 383-390, 3849–3853 (2011).



Aprovechamiento Integral de residuos agroindustriales 1. Obtención de fibras insolubles a partir biomasa residual generada de un proceso de extracción de jugo y concentrado de naranja (*Citrus sinensis*).

Beatriz Eugenia Moreno Martínez¹, Ana Beatriz Morales Cepeda², José Luis Rivera Armenta², Cecilia Margarita Cepeda González¹, Génesis Adriana Morales Cerda¹, Ernesto Francisco Rubio Cruz³

¹ División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Nuevo León, Ave. Eloy Cavazos #2001, Col. Tolteca, CP 67140 Guadalupe, Nuevo León.

² División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Juventino Rosas y Jesús Urueta, Col. Los Mangos, 89440 Cd. Madero, Tamaulipas.

³ Centro de investigación en Micro y Nanotecnología (MICRONA) de la Universidad Veracruzana, Boulevard Adolfo Ruiz Cortines, CP 94294, Boca Del Río, Veracruz-Llave

Resumen

Actualmente en Nuevo León existen 31,891 hectáreas de cultivos de cítricos, correspondiendo el 82.7% a naranja, 11.6 a mandarina y 5.7% a toronja. En el ámbito nacional, el estado de Nuevo León ocupa el segundo lugar en la producción de mandarina y cuarto en producción de naranja y toronja. La producción de naranja registró una producción de 326 mil ton del fruto y 486.4 millones de pesos, lo que represento el 15% del valor total de la producción. Así mismo se generan grandes cantidades de biomasa residual. La temperatura promedio del ambiente en el estado es alta, en un intervalo de 37-40°C lo que conlleva la descomposición temprana de la materia orgánica de desecho. La presente investigación lleva por objetivo principal utilizar la biomasa residual y obtener de esta, fibras insolubles utilizando HCl e Hipoclorito de Sodio (solución reactiva) manejando tres variables de concentración para ambos agentes químicos, concentraciones alta, media y baja, en condiciones controladas de temperatura. Los resultados obtenidos indican que la concentración que otorga mejores características a la fibra insoluble es la concentración media. La caracterización de la fibra obtenida se realizó mediante la técnica de FTIR. Los resultados obtenidos indican que el material puede compatibilizarse con polímeros tal como el polipropileno grado botella, los cuales se encuentran en grandes cantidades en el entorno, con la finalidad de generar bioplásticos o ecopolímeros cuyas características estarán en función de su grado de aplicación. Se manejan diferentes proporciones del plástico grado botella (PP) y de la fibra insoluble obtenida (FI), las relaciones utilizadas serán 50/50, 75/25 y 25/75

Palabras Clave: bioplástico, ecopolímero, fibra insoluble

1. Introducción

El manejo de los desechos antropogénicos procedentes de los sectores domésticos así como industriales es considerado actualmente como área de oportunidad para la transformación y fabricación de nuevos materiales amigables al ambiente. De los diversos materiales de desecho,



Los residuos plásticos y los residuos sólidos agroindustriales son una gran preocupación y encontrar un uso adecuado de estos residuos es una necesidad. El creciente interés por la biomasa, principalmente promovido por los planes energéticos europeos, nacionales y regionales y la paulatina extensión de tecnologías de valorización de biomasa en la industria, ha creado una importante demanda en conocimientos sobre el modo de estimación de los potenciales y posibilidades de utilización de los distintos tipos de biomasa. En este sentido, la biomasa de objeto de estudio es aquella obtenida a partir de desechos agroindustriales, es una fuente potencial de generación de materia prima para la transformación, la re-utilización y generación de nuevos productos a partir de material de fuente natural renovable. Los residuos agroindustriales, específicamente los obtenidos del procesamiento de la naranja (*Citrus sinensis*) presentan características importantes en cuanto a proporcionar estructura a las nuevas formulaciones de plásticos o bioplásticos. Actualmente existen muchas matrices resinosas las cuales pueden ser modificadas agregando en su formulación fibras naturales, generalmente insolubles. La fibra insoluble está compuesta básicamente por celulosa y lignina, las cuales provienen principalmente de la pared celular de las plantas y de las cáscaras de frutas, así mismo, cada planta está constituida por distintos tipos de tejidos que poseen paredes celulares con composición característica. El objetivo principal del presente trabajo es obtener mediante métodos químicos, fibras insolubles a partir de la cáscara de naranja, posteriormente utilizar estas fibras para incorporarlas a una matriz orgánica mediante un proceso en seco como lo es el proceso de extrusión. Existen muchas variedades de naranja, en esta investigación se trabajó con la naranja variedad Marrs. La adición de fibras a las resinas poliolefinicas o bien a matrices orgánicas, confieren propiedades importantes en el material obtenido por extrusión o algún otro método de transformación, siendo las más importantes la cohesión, aumento a la resistencia a la erosión, prevención de fisuras en suelos industriales, la resistencia a la dilatación, por citar algunas. El objetivo principal de esta investigación es reutilizar los desechos de una planta procesadora de jugos de naranja para revalorizar el desecho, aproximadamente un 45% de la alimentación al proceso y reutilizarlo en la generación de nuevos empaques y material de embalaje amigables al ambiente y evitar el impacto negativo de los materiales obtenidos a partir de los derivados del petróleo.

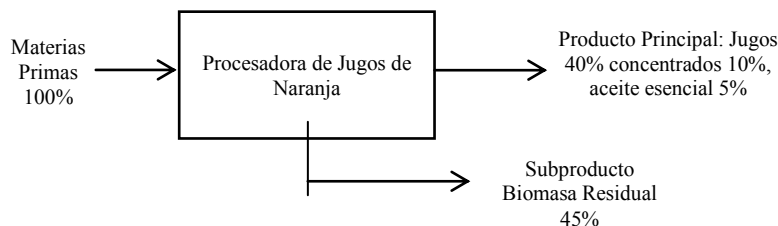


Fig. 1 Representación del proceso de obtención de naranja. Porcentajes de materia prima a la entrada del proceso y a la salida.

La integración de biopolímeros en la formulación de nuevos materiales a partir de poliolefinas de reúso es de suma importancia dada las condiciones actuales en cuanto a contaminación ambiental por desechos sólidos urbanos se refiere.

2. Materiales y Métodos.

Obtención de la materia prima. Las cáscaras de naranja de la variedad Marrs fueron obtenidas de la empresa Mexican Citrus, empresa ubicada en el municipio de Montemorelos, Nuevo León, dedicada al procesamiento de la naranja para la obtención de jugos y concentrados.

Acondicionamiento de la materia prima. Las cáscaras de naranja fueron seleccionadas de acuerdo a su grado de descomposición, la primera fue aquella cáscara que fresca después del cortado y obtención del jugo, la segunda es aquella que tiene aproximadamente de 2 a 3 días post proceso de obtención del jugo y la tercera aquella que tiene un grado de descomposición mayor de 3 a 1 mes de obtenido los productos deseados del proceso de obtención del jugo. Previo a esta selección las cáscaras son tratadas para la obtención del aceite esencial, por lo que la cáscara tiene una apariencia sin brillo y áspera por la extracción del aceite. Es importante destacar que este procesamiento es confidencial y concierne exclusivamente a la empresa Mexican Citrus. Posteriormente a su clasificación fueron separadas del bagazo y lavadas con agua destilada, posteriormente, éstas fueron cortadas y expuestas primeramente a ácido clorhídrico (HCl) marca Aldrich y seguido de hipoclorito de sodio (blanqueado) marca Aldrich a una temperatura de 90 a 100 °C durante 30 minutos cada uno. Se desarrollaron soluciones normales a concentraciones alta, media y baja tanto para el ácido clorhídrico así como para el hipoclorito de sodio. La relación de solución que mejor resultado presentó fue a una concentración baja (1N). Posteriormente la fibra obtenida fue puesta en proceso de secado a una temperatura no desnaturalizante. Una vez obtenida la fibra insoluble se somete a un proceso de molienda y cribado en una malla de 335 para un tamaño de partícula de 0.045 Posteriormente al proceso de tamizado, los materiales fueron utilizados para su reprocesamiento en un extrusor monohusillo marca Beutelspacher con un husillo de 19 mm de diámetro con relación L/D 30:1 con una corriente de 220 V motor de 2 HP, bajo ciertas condiciones de procesamiento. La resina utilizada fue Polipropileno de reúso para usos generales donado por una empresa de giro de autoservicio.

3. Resultados.



En cuanto a los resultados obtenidos es importante destacar que la investigación es un proceso largo, sin embargo hasta este momento se cuentan con algunos de ellos destacando principalmente los componentes más importantes de la cáscara de naranja. A continuación se muestran el espectro de infrarrojo de la cáscara de naranja, observando sus principales grupos funcionales, destacando la presencia de los grupos OH, característicos de los grupos hidrofílicos. La presencia de este grupo funcional destaca la capacidad de retener grandes cantidades de humedad.

En la figura 2 se observan los principales grupos funcionales de la cáscara de naranja, en la banda ubicada en los 3309 cm^{-1} se observa una banda ancha indicando la presencia de los grupos OH característicos de materiales absorbentes, conservando la característica hidrofílica así mismo la presencia de materiales ligno celulósicos, este es el principal rasgo que indica que este material sin ser procesado aún conserva características importantes para procesarlo posteriormente con otros materiales. En el proceso de obtención de jugo de naranja y concentrados se registran tres subproductos, la cáscara, el bagazo y la semilla.

En el caso del bagazo, se hicieron análisis en el Espectroscopio de Infrarrojo por Transformada de Fourier y se obtuvo el siguiente espectro de la figura 3.

Grupos
OH

Grupos Carbonilo
100 %

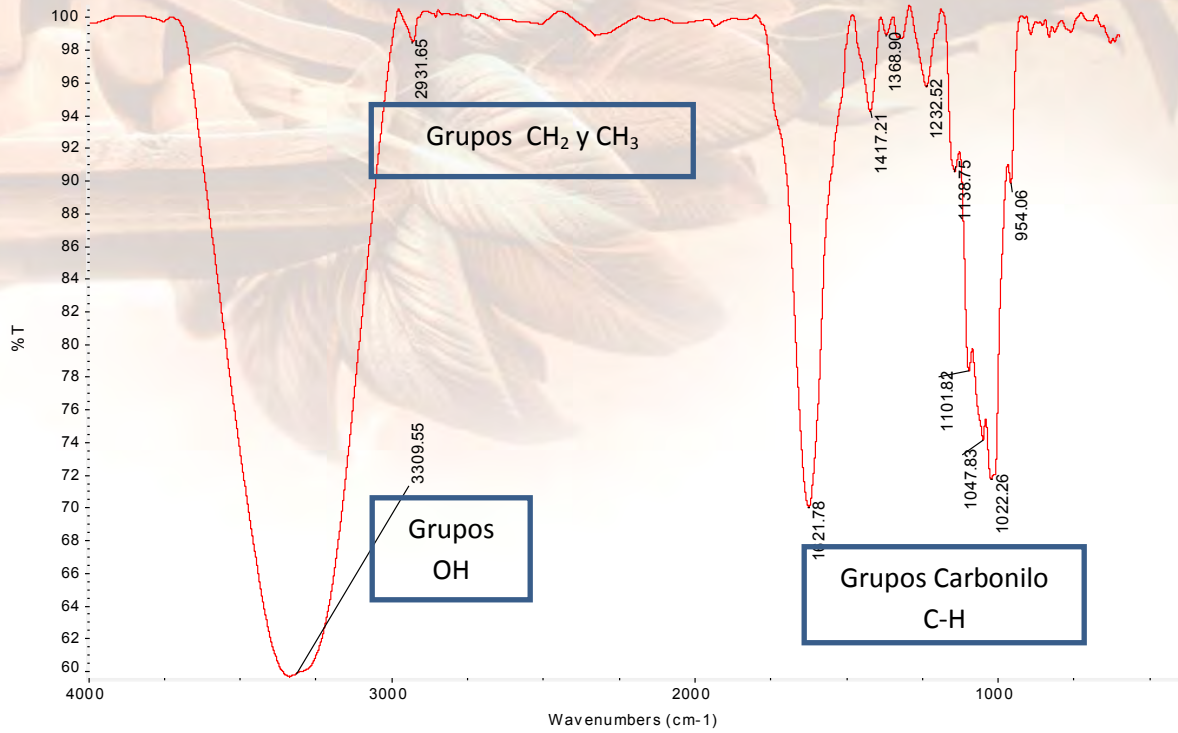


Fig. 2 Espectro de infrarrojo de la cáscara de naranja después de su procesado para la obtención del aceite esencial.

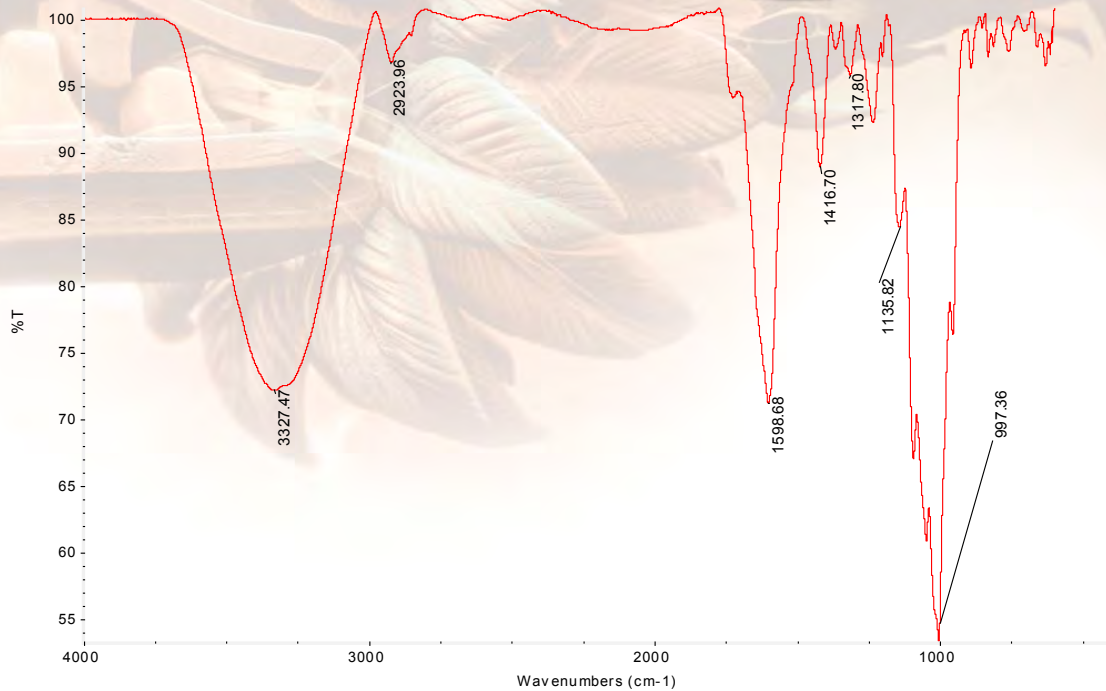


Fig.3 Espectro de infrarrojo del bagazo de naranja.

En la banda de los 3327 cm⁻¹ y a los 1598 cm⁻¹ se observan que la intensidad de la banda es significativa en ambas longitudes de onda, lo que indica la presencia de grupos altamente capaces de absorber humedad así mismo grupos funcionales que indican la presencia de componentes ligno celulósicos. Es muy importante, ya que en cuestiones económicas se concluye que el material de desecho de la Empresa Mexican Citrus, S.A, puede ser altamente capaz de reprocesarse. Por lo tanto de las 14 toneladas diarias que se introducen al proceso de obtención de jugo y concentrados en la empresa Mexican Citrus, el 45% de estos desechos son bagazo, cáscara y semilla, por lo que los análisis anteriores indican que la masa total, aproximadamente entre 6.5 y 7 toneladas diarias pueden ser convertidas en fibra insoluble, por lo que este material tiene grandes posibilidades de ser comercializado posteriormente y reprocesarlo con resinas de reúso y obtener ganancias económicas procedente de algo que en primera instancia era considerado basura. A continuación se observa el espectro de infrarrojo de la fibra insoluble obtenida mediante el proceso de lavado con hipoclorito de sodio y ácido clorhídrico.

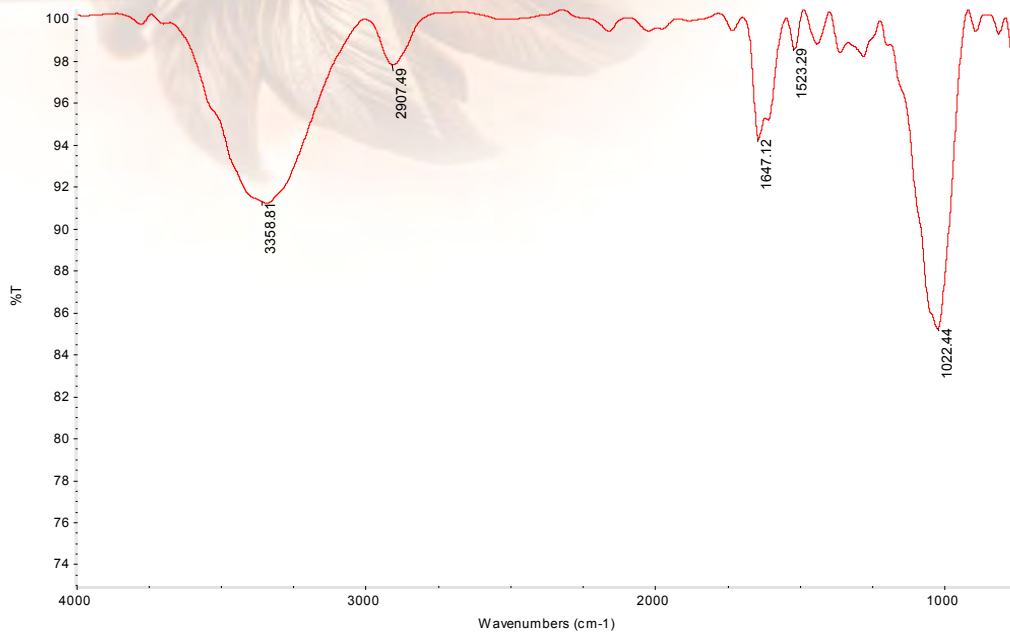


Fig.4 Espectro de infrarrojo de la fibra insoluble obtenida después de los lavados con el ácido clorhídrico.

En la figura 4 se observan en la banda cuya posición es 3358 cm^{-1} característicos de los componentes ligno celulósicos, así mismo también el grupo característico de los alcoholes, ya que en este espectro las cáscaras presentaron un ligero grado de fermentación.

Conclusiones

Se concluye que la biomasa residual proveniente de desechos agroindustrial son una fuente de materia prima económica, viable tanto económicamente como industrialmente para la transformación y creación de materiales híbridos que sean amigables al ambiente.



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Referencias:

- [1] Stevens, E. S. 2002. Green Plastics: An introduction to the new science of biodegradable plastics. New Jersey: Princeton University Press, 238 p.
- [2] Fritz, H. G., Seidenstucker, T.; Bolz, U. and Juza M 1994. Study on production on thermoplastics and fibers based mainly on biological material, Stuttgart European Commission, 392 p.

Efecto de la polifenilsulfona en las propiedades mecánicas de resinas epoxídicas de DGEBA con DDM y DDS.

Humberto Vázquez Torres¹ y Asdrúbal J. Cedeño²

¹Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, Departamento de Física, Av. San Rafael Atlixco 186. México, D.F. 09340, México. hvto@xanum.uam.mx. ²Universidad de Oriente - Núcleo de Sucre, Departamento de Física - Lab. de Polímeros. Cumaná - Estado Sucre - C.P. 610, Venezuela.

RESUMEN: Se estudió el efecto de la polifenilsulfona (PPSU) en las propiedades mecánicas de resinas epoxídicas de diglicidieéter de bisfenol-A (DGEBA) con dos diferentes diaminas: diaminodifenilmetano (DDS) y diaminodifenilsulfona (DDM). La PPSU mejoró la resistencia a la fractura en compresión, hasta en tres veces cuando el contenido del PPSU fue de 15 partes por cien de resina (phr); mientras que el sistema DDM mostró una mejora de esta misma propiedad hasta en casi dos veces. La dureza Rockwell B también mejoró en ambos sistemas en 32 y 63%, respectivamente, para el mismo contenido de PPSU. Interesantemente, la resistencia a la fractura por impacto tipo Izod se incrementó en 133% para el sistema DDS y en 66% para el sistema DDM. Por otro lado, las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) indicaron que ambos sistemas son interpenetrados. Además, ambos sistemas se caracterizaron por calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC) y espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) con el accesorio de reflectancia total atenuada (ATR).

1. Introducción

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™

PEMEX
PETROQUIMICA

CICY

PESAPALU
ESTADO DE VERACRUZ

CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

CIOA

COPESA



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

Universidad Veracruzana



Las resinas epoxídicas son utilizadas ampliamente como matrices para materiales compuestos en diferentes tipos de aplicaciones en las que sus propiedades dieléctricas, químicas, térmicas y mecánicas son requeridas. Sin embargo, estas excelentes propiedades requieren de un alto nivel de entrecruzamiento, lo cual generalmente resulta en un material frágil [1]. En la mayoría de los casos, el aumento en estas características no se logra solamente por el mejoramiento de la estructura química de la resina epoxídica, por lo que se han investigado las modificaciones con elastómeros, termoplásticos [2-6], partículas orgánicas e inorgánicas, sea que formen sistemas miscibles o que se separen en micro- o nanodominios. Al igual que ocurre con otras resinas termorrígidas, sus cualidades están condicionadas por el proceso de precurado y del curado de la resina, así como del tipo de agente de curado. El conocimiento de las reacciones y mecanismos que se llevan a cabo durante dichos procesos, así como del proceso y grado de separación de fases, cuando ocurre, permite establecer modelos para simular y controlar dichos procesos, y, con esta información, diseñar las resinas epoxídicas modificadas con las propiedades finales.

2. Experimental

2.1. Materiales

Las resinas epoxídicas se prepararon con diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) y dos agentes de curado, diaminodimetilmetano (DDM) y diaminodifenilsulfona (DDS). Se usó la polifenilsulfona (PPSU) como aditivo termoplástico modificador de la resina, y diclorometano como disolvente de la PPSU. Todos estos materiales de la marca Aldrich.

2.2. Preparación de las resinas

Se prepararon dos sistemas epoxídicas con diferente agente de curado: DGEBA/DDM y DGEBA/DDS, con estequiometría de 1:1 meq., los cuáles se modificaron por adición de 5, 10 y 15 phr (partes por cien de resina) PPSU. Para el primero, el DGEBA se calentó a 100 °C, y, para el segundo, a 135 °C; luego se añadió el respectivo agente de curado con agitación mecánica continua durante 5 min. Las muestras modificadas se prepararon agregando, lentamente y con agitación, el DGEBA caliente a la cantidad necesaria de PPSU disuelta en 50 mL de diclorometano. Después de evaporar el disolvente a 80 °C por 24 h en vacío, se agregó el respectivo agente de curado y se agitó por 5 min. Posteriormente, las resinas se curaron a 150 °C durante 2 horas en moldes rectangulares.

2.3. Caracterización



Las diferentes pruebas se realizaron por quintuplicado en probetas de 45.0x35.0x3.0 mm. Para los ensayos de compresión se usó una Máquina Universal de Pruebas Mecánicas fabricada por *Sabin St. Germain & Associates*, NY, USA, con una capacidad de carga de 20 Ton. La carga se aplicó a una velocidad constante de 2.0 Kg/s. Los ensayos de dureza se realizaron con un Durómetro Rockwell Universal, modelo Testor HT1a, con punta de tungsteno, fabricado por *Otto-Wolpert-Werke*, Alemania. Debido a las características del material bajo ensayo se usó el método Rockwell B. La precarga aplicada sobre la probeta fue de 10 Kg, y la carga total aplicada, de 31.25 Kg. La dureza Rockwell B es obtenida directamente en la escala del durómetro. Los ensayos de tenacidad se realizaron por el método Izod con un equipo para pruebas de impacto pendular para plásticos, modelo IT 503, fabricado por *Tinius - Olsen*, PA, USA. Las medidas de la tenacidad son obtenidas directamente del instrumento.

La caracterización morfológica de las muestras fracturadas en N₂ líquido se realizó en un Microscopio Electrónico de Barrido Carl Zeiss DSM 940^a, por retrodispersión de electrones de las muestras recubiertas con oro, antes y después de ser sometidas a extracción por diclorometano en un extractor Soxhlet por 24 h. La caracterización térmica se realizó con un Calorímetro Diferencial de Barrido, en modo de Temperatura Modulada, DSC 2920 de TA Instruments, con calentamiento de 10 °C/min, en el intervalo de 30 a 300 °C. Las muestras se caracterizaron por infrarrojo con un Espectrofotómetro GX System de Perkin Elmer con el accesorio de ATR Durasampl II.

3. Resultados y Discusión

Las pruebas de DSC en muestras de las resinas curadas no mostraron ningún pico exotérmico atribuible a una reacción de curado residual. Asimismo, los espectros de infrarrojo mostraron casi completa desaparición de la banda de vibración de estiramiento del grupo glicidilo, similares a los de espectros de sistemas epoxídicos publicados en la literatura.

En la Tabla 1 están los resultados obtenidos de las pruebas de compresión, dureza y tenacidad para los dos sistemas estudiados. Para los ensayos de compresión mecánica, se incluyen las cargas máximas, P , que soportan las probetas antes de su fractura, así como el esfuerzo máximo, σ , a dicha carga. El efecto de la adición de PPSU en ambos sistemas se puede apreciar mejor en las Figs. 1 a 3. Así, en la Fig. 1 se ve que la resistencia a la fractura por compresión aumenta con la PPSU en el sistema 1 hasta en 220% con 15 phr de este termoplástico, y en el sistema 2 aumenta en 187% con el mismo contenido de PPSU. Es decir que el aumento causado en esta propiedad es ligeramente mayor en el sistema 1 (33% más) que en sistema 2.

Tabla 1. Resultados de las pruebas mecánicas para los dos sistemas.

phr de	P (Kg)	σ (Kg/mm ²)	Dureza	Tenacidad (ft-
--------	----------	--------------------------------	--------	----------------



	PPSU			Rockwell B	lb/in)
<i>Sistema 1</i> (DGEBA/DDM/PPSU)	0	250	0.51±0.02	10.8±0.1	0.5±0.02
	5	350	0.71±0.01	11.3±0.3	0.6±0.01
	10	600	1.22±0.02	12.5±0.2	0.8±0.01
	15	800	1.63±0.03	14.3±0.1	1.0±0.02
<i>Sistema 2</i> (DGEBA/DDS/PPSU)	0	350	0.71±0.02	13.8±0.2	0.6±0.01
	5	500	1.02±0.02	17.2±0.3	0.7±0.01
	10	850	1.73±0.03	19.3±0.1	0.9±0.02
	15	1000	2.04±0.03	22.5±0.1	1.4±0.02

La dureza (Fig. 2) y de tenacidad (Fig. 3) también se incrementan con el contenido de termoplástico PPSU; esta última muestra un aumento aparentemente exponencial. En efecto, la dureza Rockwell B del sistema 1 aumenta sólo en 32%, mientras que la del sistema 2 lo hace en 63% con 15 phr de PPSU; en tanto, la tenacidad se incrementa en 66% en el *sistema 1*, y en 133% en el *sistema 2*, para este mismo contenido de PPSU. En ambas propiedades, el efecto de la adición de PPSU en el sistema 2 es aproximadamente el doble de los valores del sistema 1.

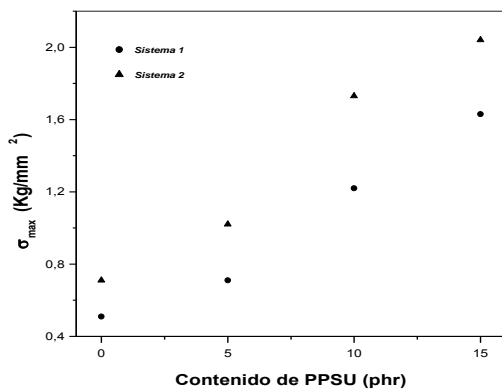


Fig. 1. Esfuerzo máximo contra el contenido de PPSU para los dos sistemas estudiados.

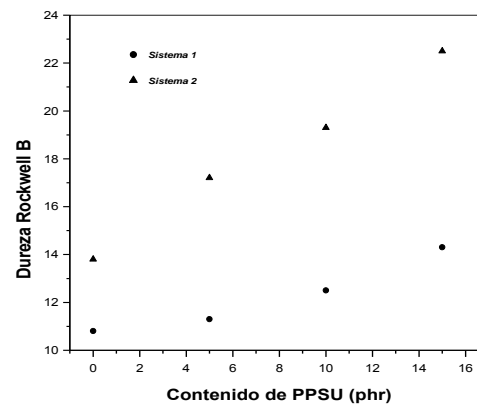


Fig. 2. Dureza Rockwell B vs. contenido de PPSU en los sistemas 1 y 2



Es importante destacar que las propiedades mecánicas de resistencia a la compresión, dureza y tenacidad se incrementan considerablemente con la presencia de la PPSU en los sistemas epoxi/amina estudiados en el presente trabajo. También podemos ver que estos valores son mayores en el *sistema 2* que en el *sistema 1*, siendo este último un sistema menos tenaz, lo cual nos confirma la interacción, o miscibilidad parcial, existente entre la PPSU y la DDS durante el proceso de curado de las resinas, ya que los resultados de Análisis Dinámico Mecánico (DMA) permitieron inferir que ambos sistemas son del tipo semiinterpenetrado (semi-IPN) con sólo una T_{α} (o T_g , como se refieren incorrectamente en algunas publicaciones). Aunque se muestra un ligero hombro en la $\tan\delta$ del sistema 2 que podría corresponder a una incipiente separación de fases [6], esta no se confirmó con las micrografías de SEM de las muestras sometidas a extracción con diclorometano (Fig. 4). La figura 4 del sistema 2 muestra prácticamente la misma textura que las del sistema 1, ya sean extraídas con DM o sin extraer. Por otra parte, considerando las excelentes propiedades químicas, térmicas y mecánicas de la polifenilsulfona, cuya tenacidad es de 2.5 ft-lb/in, es razonable esperar que las propiedades finales de los semi-IPN se vean mejoradas con la inclusión de la PPSU.

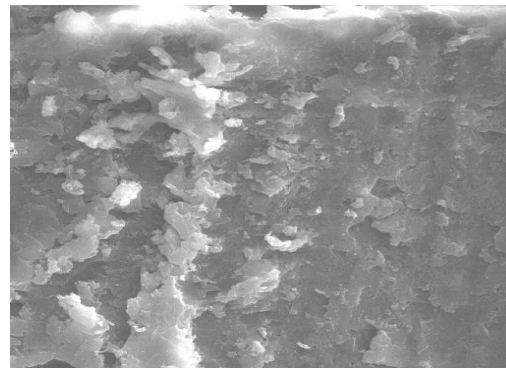
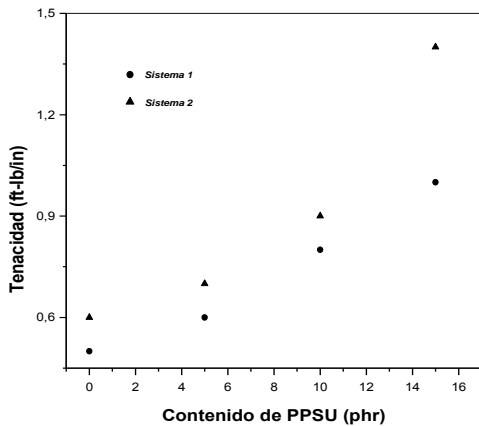


Fig. 3. Variación de la tenacidad vs. contenido de PPSU para los sistemas 1 y 2 en las pruebas de impacto Izod.



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Fig. 4. Micrografía de SEM del sistema 2 después de la extracción con diclorometano.

Es conveniente recalcar que las propiedades térmicas y mecánicas finales de los semi-IPN no dependen exclusivamente de la reactividad de los reactivos precursores y de las propiedades termodinámicas de los materiales que forman la mezcla, sino que también son fuertemente influidas por las condiciones establecidas para el proceso de curado, especialmente la temperatura de curado, pues con ello se controla parcialmente el grado de separación de fases, cuando ocurre.

Podemos señalar que, en general, el grado de mejoramiento en las propiedades mecánicas, para ambos sistemas es mayor que aquellos reportados, por ejemplo, por Mimura *et al.* [7], para resinas epoxídicas modificadas con poliétersulfona (PES), donde se encontró que la tenacidad aumentó hasta en 60 % respecto a la resina no modificada, para un contenido de 15 phr de PES en la mezcla. En estos sistemas, la resistencia a la flexión tuvo y la tenacidad exhibieron un incremento similar. Por otro lado, Wu *et al.* [8] reportaron que, usando óxido de polifenileno (PPO) como agente modificador, la tenacidad aumentó en 90%.

También podemos señalar que los valores de las propiedades mecánicas aquí reportados son inferiores a aquellos obtenidos cuando el termoplástico usado fue la poliéterimida (PEI) [9], los cuales mostraron un notorio aumento, de 800%, en el endurecimiento de la resina epoxídica modificada con 30 phr de PEI.

Conclusiones

La adición de la PPSU aumentó moderadamente las propiedades mecánicas de resistencia a la fractura por compresión y la dureza de las resinas epoxídicas de DGEBA/DDM y DGEBA/DDS, pero notablemente las de tenacidad medidas por la prueba Izod, hasta en 66% para el primer sistema y en 133% para el segundo sistema. Estos valores son superiores a varios de los reportados para sistemas epoxídicos similares modificados con termoplásticos.



XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO
SPM 2013
COATZACOALCOS DEL 6 AL 9 DE NOVIEMBRE

Referencias

- [1]. R. Bauer, 1985. Appl Polym Sci, ACS Symp Series, 931-956.
- [2]. Bucknall, C.B.; Gilbert, A.H. Polymer 1989, 30, 213-219.
- [3]. Lin, Ch. H.; Jiang, Z.R.; Wang, Ch. S. J Polym Sci, Part A Polym Chem 2002, 40, 4084-4097.
- [4]. Remiro, P.M.; Riccardi, C.C.; Corcuera, M.A. J Appl Polym Sci 1999, 74, 772-781.
- [5]. Cedeño, A.J.; Vázquez, H.; Polym Int 2005, 54, 1141-1148.
- [6]. Cedeño, A.J.; Vázquez, H.; Polímeros 2010, 20, 287-294.
- [7]. Mimura, K.; Ito, H.; Fujioka, H., *Polymer*, **41**, 4451 (2000).
- [8]. S. Wu, T. Lin and S. Shyu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 26 (2000).
- [9]. C. B. Bucknall and A. H. Gilbert, *Polymer*, **30**, 213 (1989).

Agradecimientos

Este trabajo es parte del Proyecto núm. 2115-33428, "Sistemas epoxídicos semi-interpenetrados con polímeros termoplásticos y elastoméricos," financiado por el CONACyT.

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"

Universidad Veracruzana



MODIFICACION SUPERFICIAL DE MEMBRANAS DE POLIAMIDA AROMATICA POR MEDIO DE POLIMEROS SINTETIZADOS POR PLASMA.

Diana Rodríguez¹, Juan Morales-Corona^{1*}, Roberto Olayo¹.

¹ Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Av. Michoacán y Purísima, Col. Vicentina-Iztapalapa, D.F., CP 09340, México D. F.

² Departamento de Ingeniería Eléctrica, Sección de Electrónica del Estado Sólido, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Col. San Pedro Zacatenco, 07360, D.F., México.

jmor@xanum.uam.mx

Resumen

Una de las aplicaciones de los polímeros semiconductores como la polianilina, polipirrol, politiofeno y polifurano es en membranas de separación de gases. Estos polímeros se han sintetizado por métodos químicos, electroquímicos y por medio de la técnica de polimerización por plasma. En este trabajo se presenta la síntesis por plasma de película delgadas de polianilina, polipirrol, politiofeno y polifurano sobre membranas de poliamida. Los polímeros se sintetizaron a una potencia de 30W con un tiempo de síntesis de 15 minutos, una presión de 1.2×10^{-1} Torr y una RF de 13.56MHz, se utilizó un reactor tubular de vidrio con un mecanismo de acoplamiento resistivo. Las membranas recubiertas se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo en modo FTIR-ATR, ángulo de contacto y microscopía SEM.

502

Introducción

Las películas delgadas orgánicas sintetizadas por plasma como el polipirrol, polianilina, politiofeno y polifurano, tienen potencial para aplicaciones en optoelectrónica y membranas de separación de gases. Una poliamida (R-CONH) es un tipo de polímero que contiene enlaces de tipo amida. Las poliamidas se pueden encontrar en la naturaleza, como la lana o la seda y también pueden ser sintéticas como el nylon y el Kevlar [1]. Algunas aplicaciones de la poliamida son: forma fibras muy resistentes por lo que se pueden utilizar para telas de paracaídas, sedales, medias, cepillos, cerdas, peines, etc.



Coatzacoalcos "La tierra de Quetzalcoatl"



La polimerización por plasma sirve para la preparación de películas delgadas de polímeros semiconductores, son polímeros de alta densidad que se adhieren a todo substrato y su espesor esta en función directa del tiempo de síntesis del material. Los polímeros formados por polimerización de plasma, muestran propiedades tanto químicas como físicas únicas [2]. Los polímeros de plasma son amorfos de alta resistencia, insoluble en disolventes orgánicos, y resistentes a altas temperaturas. Las propiedades de estas películas pueden ser alteradas variando los parámetros de reacción como la presión, el flujo de corriente aplicada, el flujo del monómero y el tiempo de polimerización. En este trabajo se presenta la síntesis por plasma de película delgadas de polianilina, polipirrol, politiofeno y polifurano sobre membranas de poliamida por medio de FTIR en modo de reflectancia total etenuada. Se estudia su energía superficial por medio del ángulo de contacto y se analiza la morfología superficial por medio de SEM.

Experimental

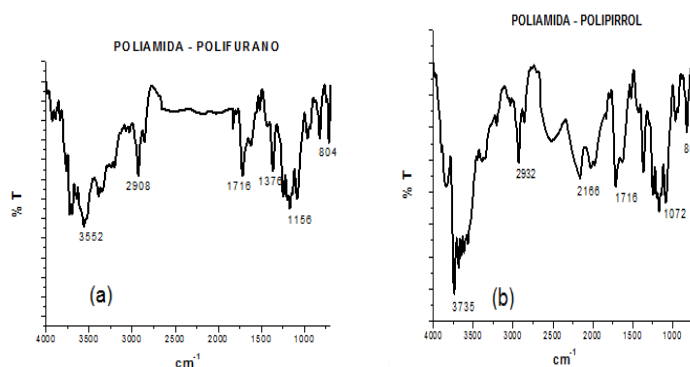
En la Fig. 1 se muestra una fotografía del reactor de plasma usado para polimerizar películas delgadas de polianilina, polipirrol, politiofeno y polifurano sobre membranas de poliamida. El reactor de polimerización consiste de un tubo de vidrio de 10cm de diámetro externo y 25cm de longitud, tiene un volumen aproximado de 1.5 litros. Cuenta con dos tapas de acero inoxidable y cada tapa tiene un acceso para el electrodo, también de acero inoxidable de 6cm de diámetro, y dos accesos. Se introduce el monómero por uno de los accesos en las tapas, en fase vapor, por medio de la diferencia de presión entre el contenedor del monómero y el reactor de polimerización. El otro acceso de la tapa se usa para introducir el dopante, iodo, u otro monómero si se quiere copolimerizar. En la otra tapa se usa uno de los acceso para conectar el medidor de presión tipo pirani y en el otro acceso se conecta el sistema de vacío que consiste de una trampa para atrapar partículas enfriada con nitrógeno líquido y una bomba mecánica de vacío. Los electrodos se conectan a una fuente de radio frecuencias de 13.5MHz marca Dressler Modelo Cesar 1350. Las condiciones de síntesis de las diferentes películas de polianilina, polipirrol, politiofeno y polifurano sobre membranas de poliamida fue una potencia de 30W todas a una presión de 5×10^{-2} Torr y tiempo total de síntesis fueron: 5 , 15 y 30 min respectivamente . Para la espectroscopía de FT-IR-ATR se utilizó un aditamento de DURA-SAMPLE con punta de diamante.



Fig. 1 Reactor de polimerización

Resultados y Discusión

En la Fig. 2 se puede observar los espectros de FTIR-ATR sintetizados 30W, con un tiempo 15 min .Se observan las bandas de absorción de los espectros que se muestran son amplias y complejas típicas de los materiales sintetizados por plasma . En la figura 2 (a) pertenece al espectro de la membrana de poliamida recubierta con polifurano sintetizado por plasma . En 2908cm^{-1} se encuentra la vibración de los enlaces alifáticos CH_3 y CH_2 . En 1376cm^{-1} se aprecia la vibración en el plano del enlace $\text{C}=\text{C}$. En 804cm^{-1} se muestra la vibración del enlace $\text{C}-\text{H}$, junto con la vibración del anillo de furano. El pico en 1716cm^{-1} representa la vibración de los anillos de furano. En la figura 2 (b) se muestra el espectro de la membrana de poliamida recubierta con de polipirrol. se aprecian la vibración del enlace $\text{O}-\text{H}$ en la posición 3735cm^{-1} , los carbonos alifáticos se muestra en la posición 2932cm^{-1} . La vibración del grupo carbonilo se muestra en 1716cm^{-1} mientras que en 2166cm^{-1} esta la vibración de los grupos nitrilo. En 1072cm^{-1} se encuentra la vibración del grupo éster $\text{C}-\text{O}$.



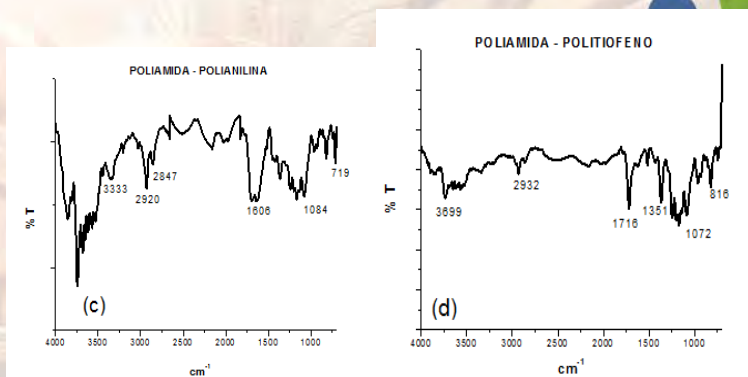


Fig. 2 Espectros de FTIR-ATR de polímeros sintetizados por medio de plasma a potencias de 30W a un tiempo total de 15 min.

Angulo de Contacto.

En la Fig.3 se muestra el ángulo de contacto para las películas sintetizadas por plasma de PPFu (a), Polipirrol (b), Polianilina (c) y Politiofeno (d) sobre la membrana de poliamida. La Fig. 3(a) corresponde a polifurano, se aprecia que el ángulo de contacto no cambia, el PPFu es el más hidrofóbico. En las Figuras de la derecha se aprecia la gota de agua puesta sobre la membrana de poliamida recubierta con el PPFu. En la Fig.3 (b) se muestra el ángulo de contacto para las membranas recubiertas de polipirrol. A menor tiempo el ángulo es de $69 \pm 1^\circ$ y disminuye conforme se aumenta el tiempo, a 15 min el ángulo de contacto es de $77 \pm 1^\circ$. Conforme aumenta el tiempo, el polipirrol se vuelve más hidrofóbico. En la Figura de la derecha se aprecia la gota de agua puesta sobre esta superficie. En la Fig.3 (c) se muestra el ángulo de contacto para las películas de polianilina sobre la poliamida. A menor tiempo el ángulo es de $70 \pm 1^\circ$ y disminuye conforme se aumenta el tiempo el ángulo de contacto es de $61 \pm 1^\circ$. Conforme aumenta el tiempo de síntesis la polianilina se vuelve más hidrofílica. En la Figura de la derecha se aprecia la gota de agua puesta sobre la superficie de la poliamida. En 3 (d) se aprecia el ángulo de contacto para las películas de politiofeno sobre la poliamida. Se aprecia que el ángulo de contacto no cambia y es el más hidrófilo.

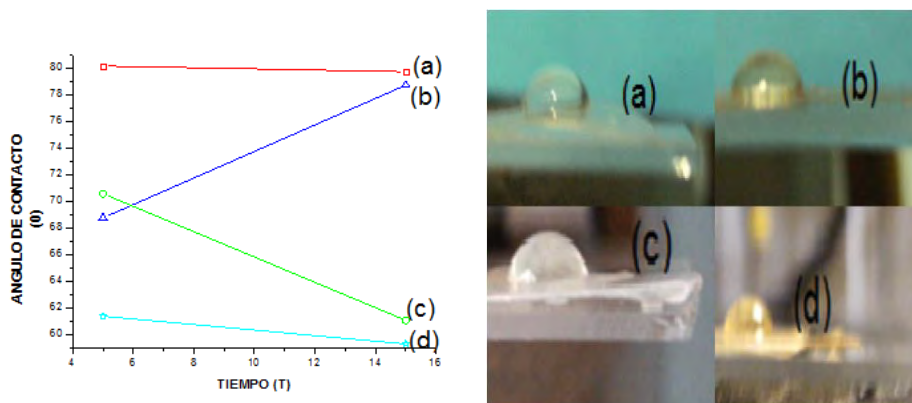


Fig. 3 Angulo de contacto en función del tiempo para diferentes polímeros sintetizados por plasma.



Microscopia SEM.

En la Fig. 4 se muestran imágenes de SEM para polifurano (a), polipirrol(b), polianilina(c) ,politiofeno(d) sintetizados por plasma a potencia de 30W y tiempo de síntesis de 15 min sobre la membrana de poliamida. Como se puede apreciar en las imagen (a y b) se aprecia una superficie lisa sin huecos con algunas partículas de tamaño micrométrico distribuidas sobre la superficie. Este tipo de morfología lisa ocasiona que las muestras tengan un mayor ángulo de contacto, esto indica que la gota de agua no se difunde al interior de la membrana, esto es importante en aplicaciones de separación de gases. La imagen (c) presenta la morfología más rugosa lo cual se refleja en un mejor ángulo de contacto, $61\pm 1^{\circ}$, se puede ver en esta imagen como la película va creciendo en forma de hojuelas que se fusionan unas con otras para formar la capa superficial con una cierta rugosidad. A la vez estas hojuelas están formadas por pequeñas partículas de forma esférica que se aglomeran. En la fotografía (d) se aprecian partículas diseminadas por toda la superficie, no presenta rugosidades pero esta conformación de partículas ocasiona que tenga el menor ángulo de contacto de las muestras estudiadas.

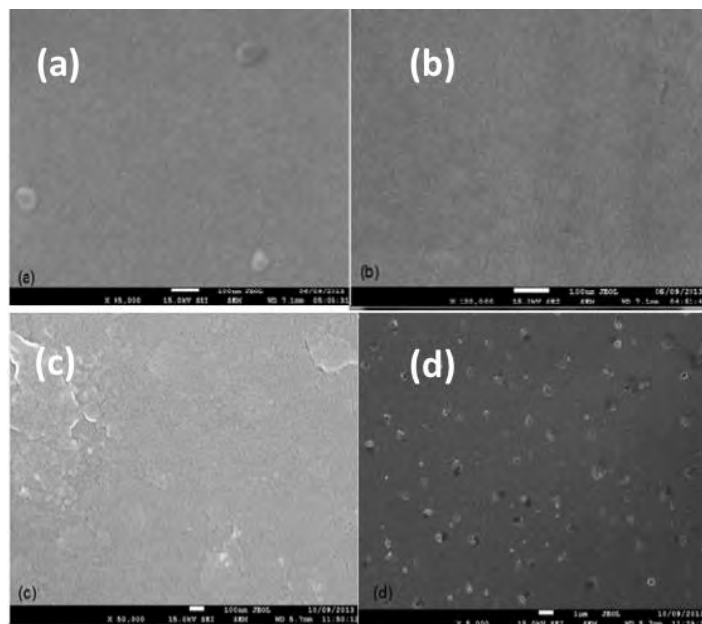
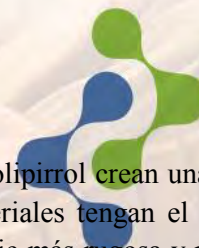


Fig. 4 Imágenes SEM de la película delgada de (a) polifurano, (b) polipirrol, (c) polianilina y (d) politiofeno depositadas sobre membranas de poliamida, todas sintetizadas a una potencia de 30W por 15 minutos.



Conclusiones

El depósito por plasma de la película delgada de polifurano y polipirrol crean una superficie lisa y homogénea, sin rupturas aparentes que permite que estos materiales tengan el mayor ángulo de contacto. La película de polianilina tiende a formar una superficie más rugosa y por lo tanto a una disminución del ángulo de contacto. Los materiales que podrían ser usados en aplicaciones de separación de gases son el polifurano y el polipirrol.

AGRADECIMIENTOS

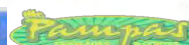
Los autores agradecen al Instituto de Ciencia y Tecnología del D.F. y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo parcial para la realización del presente trabajo a través de los proyectos ICyT-DF, PICSA11-14/2011 y CONACyT-15523 respectivamente.

Referencias

1. Manish C. Jobanputra, Michael F. Durstock, Stephen J. Clarson., J Appl Polym Sci 87: 523–528, 2003
2. D. SAKTHI KUMAR, J Appl Polym Sci 75: 1176 –1179, 2000



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™





ANDAMIOS POLIMÉRICOS ELECTROHILADOS DE PLLA RECUBIERTOS DE PPy-I SINTETIZADOS POR PLASMA PARA LA GENERACIÓN DE UNA PIEL ARTIFICIAL

Ruiz-Velasco G.^{1*}, Martínez-Flores F.², Morales-Corona J.^{1**}, Olayo R.¹

¹ Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, San Rafael Atlixco 186 Col. Vicentina A.P.09340, México D.F.

² Banco de Tejidos y Piel, CENIAQ-Instituto Nacional de Rehabilitación, Calz. México Xochimilco No. 289 Col. Arenal de Guadalupe C.P. 14389 México D. F.

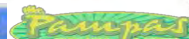
RESUMEN

En este trabajo se muestra la caracterización fisicoquímica de un andamio electro hilado de PLLA recubierto por una película delgada de PPy-I. La película de PPy-I se sintetizó a una presión de 3.0×10^{-1} Torr, una frecuencia de 13.56 MHz, potencia de 20 W y un tiempo total de síntesis de 60 min. El andamio modificado se caracterizó usando las técnicas de SEM, FTIR-ATR. A este andamio se le realizó el cultivo de células embrionarias de riñón (HEK 293), fibroblastos humanos derivados de piel, queratinocitos primarios de humano y tenocitos primarios humanos. Los resultados muestran que el andamio de PLLA-PPy-I es apropiado para ser usado en la generación de una piel artificial.

508

INTRODUCCIÓN

La piel es el órgano más grande del cuerpo humano ocupa alrededor del 16% de nuestro peso corporal cubriendo un área de aproximadamente 2m^2 , entre sus funciones más importantes esta proteger (al cuerpo humano) de agentes externos, realiza el balance de líquidos y electrolitos para evitar la deshidratación, regula la temperatura (corporal), en los queratinocitos que se encuentran en la dermis realizan la síntesis de la vitamina D3 la cual protege de las radiaciones UV[1]. La piel humana está compuesta principalmente por dos capas: epidermis y dermis, entre ellas se encuentra una membrana muy delgada llamada membrana basal epidérmica y su función es unir a epidermis y la dermis. La membrana basal epidérmica está compuesta de queratinocitos y fibras de colágeno tipo IV. La disciplina que se encarga de desarrollar una piel artificial como sustituto de la piel natural es la ingeniería de tejidos mediante la construcción de andamios poliméricos que proporcionen una estructura tridimensional que imite la piel natural lo mejor posible y controle la adhesión, proliferación y diferenciación celular [2]. La función principal del andamio es dar soporte mecánico a la carga fisiológica. Una vez implantada la célula, un andamio ideal debe estimular la producción de una matriz extracelular (ECM) y, finalmente debe ser remplazado con el nuevo tejido regenerado.





Los polímeros biodegradables sintéticos como el ácido poliglicólico (PGA) y el ácido poli láctico (PLLA) son utilizados para la fabricación de andamios poliméricos 3D [3, 4]. Este tipo de andamios suelen construirse mediante la técnica de electro hilado y están compuestos de fibras poliméricas que forman una estructura muy similar a la matriz extracelular, tienen múltiples aplicaciones en ingeniería de tejidos. El PLLA es un polímero biodegradable, biocompatible e intrínsecamente hidrófobo por lo tanto las células no se pueden anclar a la superficie del polímero. Un método físico para modificar la superficie es a través del tratamiento por plasma mediante el depósito de una película delgada; este tipo de tratamiento tiene una respuesta favorable en el comportamiento celular. Gracias a esta técnica es fácil modificar una forma compleja como un andamio polimérico 3D. También se ha documentado que a través de esta técnica es muy fácil introducir grupos funcionales sobre la superficie del andamio. Así se pudo depositar una película muy delgada de poli pirrol con yodo [5-7], rica en grupos amina con una carga positiva sobre las fibras del andamio de PLLA y aumentar su capacidad para el cultivo de diferentes tipos de células.

En este estudio andamios poliméricos electro hilados biodegradables de PLLA fueron modificados superficialmente a través del depósito por plasma de una película delgada de PPy-I. Los materiales se caracterizaron por medio de FT-IR-ATR y microscopía SEM. La caracterización biológica se realizó por medio de cultivo de células embrionarias de riñón humano, fibroblastos humanos derivados de piel, queratinocitos primarios humanos y tenocitos primarios humanos.

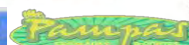
EXPERIMENTAL

A. Fabricación de andamios poliméricos.

En la elaboración de los andamios electro hilados se utilizó el equipo comercial, NaBond Electrosinching Unit. El proceso de electro hilado para el polímero (PLLA) es previamente hacer una disolución de cloroformo (al 90%) y etanol (al 10%) a una concentración de peso del 12% de PLLA. La solución polimérica se inyecta hacia el colector por medio de una jeringa con una aguja metálica, y aplicándole un voltaje de 15kV en la punta de la aguja se forma lo que se conoce como cono de Taylor; cuando el solvente se evapora se forma un haz de fibras delgadas. Estas fibras son recolectadas en un rodillo giratorio de alta velocidad. Posteriormente los andamios se colocaron en un horno a vacío durante 24 días a 42°C con la finalidad de evitar presencia de solvente en la muestra.

B. Polimerización por plasma.

El recubrimiento con película delgada de pirrol dopado *in situ* con yodo se hizo en un reactor cilíndrico de vidrio de 1500cm³ aproximadamente, acoplado a una bomba mecánica de vacío y





una trampa fría para partículas formando el sistema de vacío, cuyo esquema se muestra en la figura 1. El reactor es conectado a un generador de radio frecuencia Dressler modelo CESAR-1500. La película se deposita a una potencia de 18 W con una presión de 1.5×10^{-1} Torr y una temperatura de 90°C en un tiempo total de síntesis de 30 min. Los monómero de pirrol e yodo se aplicaron en forma de vapor, saliendo de recipientes separados.

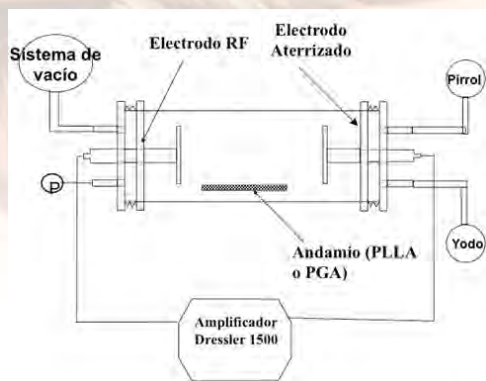


Figura 1. Diagrama esquemático del reactor de polimerización por plasma.

CARACTERIZACIÓN DE LOS ANDAMIOS POLIMERICOS

A. Microscopía SEM

En la figura 2 se muestran las fibras de PLLA recubiertas con PPy-I, en la parte (a) se observa que las fibras tienen un tamaño aproximado de $30 \mu\text{m}$ y se alcanza a apreciar rugosidad en la fibra que es producida por el depósito de PPy-I. 2 (b) muestra en detalle que el espesor de la película de PPy-I es alrededor de $3 \mu\text{m}$.

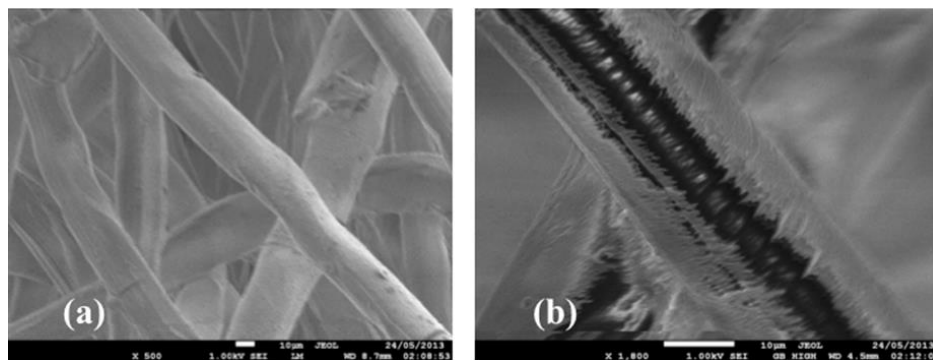


Figura 2. Imágenes de SEM del andamio de PLLA-PPy-I. (a) Fibras continuas y uniformes. (b) Fibra con recubrimiento de película.



B. Crecimiento celular.

Efecto del andamio polimérico recubierto con PPy-I en el medio de cultivo celular.

El efecto de los de los andamios poliméricos de PLLA-PPy-I sobre el medio de cultivo SFB (Suero Fetal Bobino) se muestran en la tabla 1, se midió el cambio en el pH de las muestras. En la tabla se observa que la acides del SFB control no tiene cambios significativos. Para el andamio de PLLA-PPy-I no hay cambios significativos en el pH por lo tanto esta muestra es un andamio muy estable lo que permite tener una buena respuesta en el crecimiento celular.

Esterilidad

Los andamios poliméricos se desinfectaron en una solución de isopropanol durante 20 min y son secados a temperatura ambiente por 10 minutos en un gabinete estéril, Herasafe Gabinet Class II Thermo-Kendro, Germany. Posteriormente los andamios fueron rehidratados con SFB durante 1 hora y después se les sembraron 2×10^6 células, esto se hizo en una caja de 6 pozos con un medio de cultivo fresco suplementado con antibióticos y se metieron a una incubadora con el 5% de CO₂, 21% de O₂ y 100% de humedad para el cultivo celular.

Tabla 1. Mediciones de pH de los andamios poliméricos en función del tiempo.

	CONTROL	PLLA-PPy-I
24 hrs	7.23	7.32
48 hrs	7.50	7.64
72 hrs	7.19	7.34
7 días	7.15	7.23

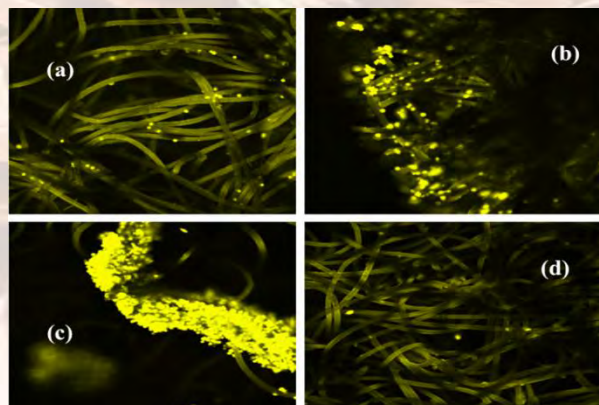


Figura 3. Fotografías del crecimiento celular de: (a) células embrionarias de riñón (HEK-2939), (b) fibroblastos primarios derivados de dermis humana, (c) queratinocitos humanos primarios y (d) tenocitos humanos primarios.

Las líneas celulares que se cultivaron fueron: Células embrionarias de riñón humano (HEK-293), fibroblastos primarios de dermis humana, queratinocitos humanos primarios y tenocitos humanos primarios. Después de 9 días de cultivo, el medio se reemplazó por un medio infectado con el adenovirus no replicante Ad-CMV-GFP durante una hora, posteriormente fueron lavados y el medio se reemplazó por uno fresco y se mantuvieron en estas condiciones por 24 horas. Los andamios de PLLA-PPy-I se analizaron en un microscopio confocal LSM-Meta 100, Carl Zeiss, Germany con 488 nm de excitación y 520 nm de emisión.

512

Las cuatro líneas celulares que crecieron sobre el andamio de PLLA-PPy-I, se muestran en la figura 6. Las células vivas y funcionales fueron infectadas por el adenovirus y son las que se muestran como puntos luminiscentes amarillos en las imágenes. Los tenocitos muestran un menor crecimiento y proliferación ya que este tipo de células son difíciles de cultivar, sin embargo en este andamio crecen y proliferan. Los queratinocitos son los que tienen una mejor respuesta al anclaje, proliferación y crecimiento como se puede observar en 6(c).

CONCLUSIONES

Se fabricó un andamio polimérico electro hilado de PLLA y se modificó superficialmente de por medio de polimerización por plasma con una película delgada de PPy-I. Este andamio compuesto tiene una excelente respuesta en el cultivo de células de piel. Una de sus aplicaciones inmediatas será el diseño y construcción de una piel artificial que pueda ayudar al tratamiento de personas con quemaduras graves o daños profundos en la piel.

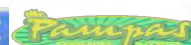


AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto de Ciencia y Tecnología del D.F. y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo parcial para la realización del presente trabajo a través de los proyectos ICyT-DF, PICSA11-14/2011 y CONACyT-15523 respectivamente.

BIBLIOGRAFIA

1. Stephan A. Muller, Anja van der Smisen, Margarete von Feilitzsch, Ulf Anderegg, Stefan Kalkhof, Martin von Bergen., *J Mater Sci: Mater Med* (2012) 23:3053–3065, DOI 10.1007/s10856-012-4760-x
2. Shinji Oshima, Chihiro Suzuki, Rina Yajima, Yuya Egawa, Osamu Hosoya, Kazuhiko Juni, and Toshinobu Seki., *Biol. Pharm. Bull.* 35(2) 203—209 (2012)
3. Richard M. France, Robert D. Short, Rebecca A. Dawson and Sheila MacNeil., *J. Mater. Chem.*, 1998, 8(1), 37–42.
4. Gamal A. Abdel Hakeam, Kamel Eid, Mohammed A. Sharaf, Yehia A. Badr, Marwa M. S. Abbass, Nahed H. Solouma., *Am. J. Biomed. Sci.* 2013, 5(1), 1-13; doi: 10.5099/aj130100001
5. G.J. Cruz, J. Morales, R. Olayo, Films obtained by plasma polymerization of pyrrole, *Thin Solid Films*, 342/1-2, 119-126, Apr, 1999.
6. Roberto Olayo, Camilo Ríos, Hermelinda Salgado-Ceballos, Guillermo Jesus Cruz, Juan Morales, Maria Guadalupe Olayo, Mireya Alcaraz-Zubeldia, Ana Laura Alvarez, Rodrigo Mondragon, Axayacatl Morales and Araceli Diaz-Ruiz., *Journal of Materials Science: Materials in Medicine.*, (2008) 19:817-826.
7. O. Ramírez-Fernández, R. Godínez, J. Morales-Corona, L. Gómez-Quiroz, MC Gutiérrez-Ruiz, E. Zúñiga-Aguilar, R. Olayo. *Revista Mexicana de Ingeniería Biomédica.* Vol.23 127-135, 2012.





Uso de polímeros de pirrol como implantes en lesiones traumáticas de médula espinal.

Roberto Olayo¹, Laura Alvarez-Mejia¹, Hermelinda Salgado-Ceballos², Guillermo J. Cruz³, Maria-Guadalupe Olayo⁴, Araceli Diaz-Ruiz⁴, Camilo Ríos⁴, Rodrigo Mondragón-Lozano¹, Axayacatl Morales¹, Juan Morales-Corona¹.

1. Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. Apdo. Postal 55-534, D.F., CP 09340, México.
2. Unidad de Investigación Médica en Enfermedades Neurológicas, Hospital de Especialidades Centro Médico Nacional Siglo XXI, Instituto Mexicano del Seguro Social. Av. Cuauhtemoc 330, Col. Doctores, D.F., CP 06703, México.
3. Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Carr. México-Toluca, km 36.5, Ocoyoacac, Edo. Mex., CP 52750, México.
4. Departamento de Neuroquímica, Instituto Nacional de Neurología y Neurocirugía. Av. Insurgentes Sur 3877, D.F., CP 14269, México.

RESUMEN

En este trabajo se comparan tres diferentes tipos de polímeros de pirrol obtenidos por tres técnicas diferentes: química, electroquímica y polimerización por plasma. Se discuten sus diferencias químicas y estructurales y se compara la recuperación funcional producida por cada material en la función motora cuando se implanta en ratas que fueron sometidas a una lesión traumática de médula espinal.

El pirrol químico fue comprado a Aldrich mientras que el polímero electroquímico (copolímero de pirrol-polietilenglicol) se obtuvo por el método electroquímico convencional. Todos los polímeros fueron molidos y se hicieron tabletas del polvo por medio de una prensa mecánica.

Los animales implantados con el polímero-plasma muestran una mayor recuperación funcional que los otros. La diversidad química de los polímeros por plasma aumenta las interacciones del material con las células que componen el tejido de la médula espinal permitiendo una mayor recuperación funcional.

1. INTRODUCCION.

El polipirrol es un material que a mostrado tener aplicaciones como biomaterial y en ingeniería de tejidos. Este polímero se puede sintetizar por diferentes métodos entre ellos la síntesis química tradicional, por vía electroquímica y por medio de polimerización por plasma. La estructura





química del material depende del proceso de síntesis, los polímeros sintetizados por vía química por lo general son lineales y pueden tener una buena conductividad eléctrica. Los materiales sintetizados por vía electroquímica son muy parecidos a los químicos en cuanto a estructura química y se le puede dopar para ser buenos conductores eléctricos. Polímeros derivados de pirrol y sintetizados por plasma han sido usados como implantes en lesiones traumáticas de médula espinal, ME, en ratas. Estos polímeros son bien tolerados y se integran favorablemente a la ME [1] ayudando a mejorar la función motora de los animales sometidos a este procedimiento. Para comparar las propiedades de polímeros derivados del pirrol, en este trabajo se sintetizan un polímero químico, uno comprado en Sigma-Aldrich, uno electroquímico y dos sintetizados por plasma a vacío. Se compara su composición química por medio de análisis de FT-IR y se evalúa su desempeño a través de la respuesta funcional de ratas de laboratorio y por la técnica de histología de Harris cuando se implantan en lesiones traumáticas de médula espinal.

2. EXPERIMENTAL.

2.1. SINTESIS DE LOS POLÍMEROS.

Polipirrol sintetizado por plasma.

Una descripción detallada del reactor de polimerización así como de la caracterización de este material se encuentra descrita en la referencia [2].

Polipirrol químico.

Este material fue comprado en Sigma-Aldrich.

Copolímero de polipirrol-polietilenglicol.

El polímero electroquímico (copolímero de pirrol-polietilenglicol) se obtuvo por el método electroquímico convencional. Se utilizó un electrodo de Titanio (Ti) (99.99% Sigma-Aldrich) con área expuesta de 4.0 cm². Antes de cada depósito electroquímico, la superficie del electrodo fue pulida con papel SiC de grado 2000, desengrasada y enjuagada.

2.2 IMPLANTE.

Los animales que se usaron para implantarlos fueron ratas hembras de la cepa Long Evans con un peso corporal de 220 a 260g, se mantuvieron en condiciones estándares de laboratorio con libre acceso a comida y agua. Todas las ratas fueron sometidas a cirugía de ME con corte transversal comprobando con un gancho de microcirugía que todas las vías nerviosas fueran desconectadas, la



operación se realizó al un nivel torácico T9. Los grupos experimentales fueron: Control, PPPy, Pirrol químico, ChPPy-1, y Electroquímico (PPy-PEG). La película delgada de los polímero sintetizado por plasma se discute detalladamente en la referencia de Olayo et al [1].

La función motora de las extremidades inferiores se evaluó usando la escala BBB (Basso, Beattie y Bresnahan) una vez a la semana durante 4 semanas después de la lesión traumática de la médula espinal.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Espectroscopia de FT-IR

La estructura química de los polímeros usados en este trabajo se discute en función de los espectros infrarrojos. En la Figura 1a se muestran los espectros de FT-IR de los diferentes homopolímeros de pirrol. Los polímeros sintetizados por el método químico (químico y Aldrich) son muy similares particularmente en la región de 1750 a 4000 cm^{-1} . En la región entre 400 y 1750 se observan pequeñas variaciones debido a debido a sustituciones en el anillo de pirrol. En la misma figura se puede apreciar que el polímero sintetizado por plasma es muy diferente. En 3355 cm^{-1} se observa la vibración de los grupos amina primarias y secundarias. Otra diferencia marcada es la vibración que corresponde a los grupos nitrilos presentes en 2213 cm^{-1} .

516

La figura 1(b) presenta los copolímeros utilizados. En el co-polímero de polipirrol-polietilenglicol sintetizado por plasma, las principales absorciones en orden de intensidad son: 717, 1617 y 2928 cm^{-1} y ninguna de ellas se encuentra en el co-polímero de polipirrol-polietilenglicol sintetizado por el método electroquímico.

En el co-polímero de polipirrol-polietilenglicol sintetizado por plasma, la absorción más intensa se encuentra en 717 cm^{-1} y corresponde a los grupos $=\text{C-H}$ del pirrol. La segunda absorción en intensidad está en 1617 cm^{-1} y se puede asociar a los grupos $\text{C}=\text{C}$ del pirrol. Y la tercer absorción intensa se localiza en 2928 cm^{-1} e indica la presencia de grupos alifáticos $-\text{C-H}$ que pueden originarse por segmentos de etilenglicol o por fragmentos de moléculas de pirrol fraccionadas a causa de la alta energía cinética de las partículas en el plasma. Estas 3 absorciones indican que en el co-polímero polipirrol-polietilenglicol sintetizado por plasma predomina el carácter heteroaromático de los pirroles.

En el caso del co-polímero polipirrol-polietilenglicol sintetizado por el método electroquímico convencional, la absorción más intensa está en 664 cm^{-1} y puede asignarse a grupos N-O en el anillo pirrolico. Esta es una sustitución del grupo N-H por N-O a consecuencia de la participación del etilenglicol en la estructura. La segunda absorción en importancia esta en 1033 cm^{-1} y corresponde a grupos C-O que también se encuentran en el etilenglicol. Estas absorciones indican





que en el polipirrol-poli(etilenglicol) sintetizado por métodos electroquímicos convencionales predomina el carácter oxigenado de las moléculas de etilenglicol.

Así, aunque ambos co-polímeros tienen las mismas moléculas de origen, el método de preparación promueve reacciones químicas diferentes que producen materiales diferentes.

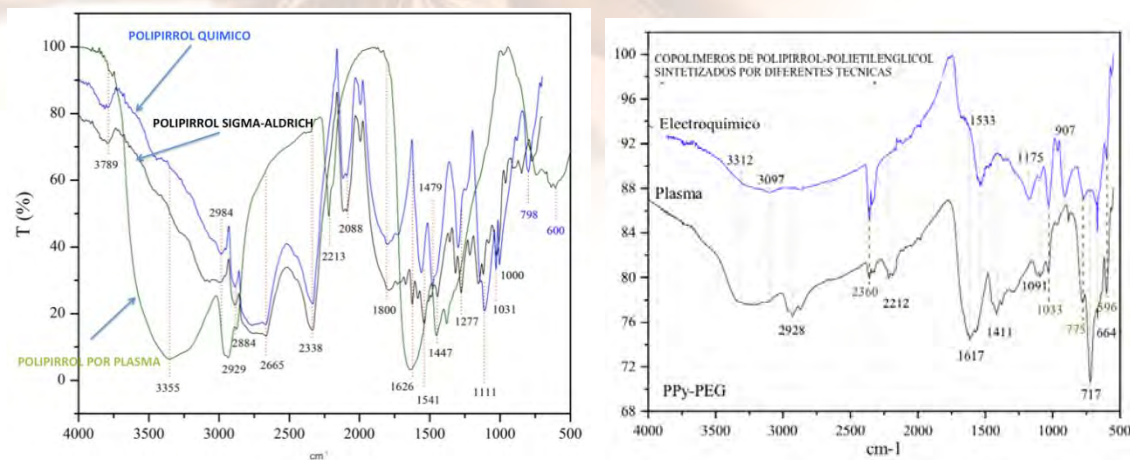


Figura 1. Espectro FT-IR (a) diferentes polimeros derivados del pirrol. (b) co-polímeros polipirrol-poli(etilenglicol).

3.2 Respuesta Funcional.

Los materiales se molieron y se hicieron con ellos pastillas que fueron implantadas en la médula espinal de ratas hembras de la cepa Long-Evans. La respuesta funcional se evaluó por medio de la escala BBB para ratas. Esta escala consta de 21 puntos donde 0 significa ausencia total de movimiento y 21 una marcha normal.

Los animales se lesionaron de acuerdo a los siguientes 6 grupos experimentales con los siguientes resultados:





- Control (3 animales vivos): **BBB = 0.83**, lo cual significa que los animales tenían movimiento ligero de una o dos articulaciones de las extremidades posteriores.
- Polipirrol sintetizado por plasma (3 animales vivos): **BBB=6.5**, los animales mueven 3 articulaciones de las extremidades (cadera, rodilla y tobillo), en dos de ellos el movimiento era amplio. Uno de los tres animales alcanzó una puntuación de 9, lo que significa que movía las extremidades inferiores y era capaz de soportar su cuerpo en las extremidades traseras.
- Polipirrol sintetizado químicamente (2 animales vivos y 1 uno muerto, no evaluable): **BBB= 1.7**, lo que significa que los animales tenían un ligero movimiento de 1 o 2 articulaciones, movimiento amplio de una articulación.
- Polipirrol Sigma-Aldrich (1 animales vivos y 2 animales muertos, no evaluables): **BBB=2.5**, lo que significa que el animal tenía ligero movimiento en 2 articulaciones o un movimiento extensor de una articulación.
- Co-polímero de polipirrol-poli(etilenglicol) sintetizado por plasma (3 animales vivos): **BBB = 4**, lo cual significa que los animales tenían movimiento ligero de las tres articulaciones (cadera, rodilla y tobillo) de las extremidades posteriores.
- Co-polímero de polipirrol-poli(etilenglicol) sintetizado por el método electroquímico convencional (3 animales vivos): **BBB = 2.7**, lo cual significa que los animales tenían movimiento extenso en una articulación y ligero en otra o que tenían movimientos extenso en dos articulaciones de las extremidades posteriores.

Los animales muertos no mostraron infecciones en las vías urinarias ni en el tracto respiratorio ni mostraron heridas superficiales profundas por lo que la causa de la muerte es desconocida.

3.3 Pruebas histológicas.

Los resultados de la histología de los animales implantados con Polipirrol químico y polipirrol Sigma-Aldrich se muestran en las Figuras 2 y 3 respectivamente.

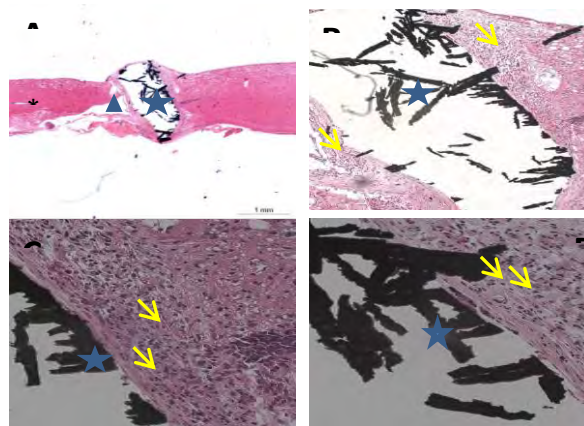


Fig. 2. Corte longitudinal de la médula espinal de una rata con sección completa a nivel torácico 9 y con implante de una pastilla de polipirrol químico. Vista panorámica de la médula espinal y del implante, se puede apreciar la destrucción del tejido nervioso. El asterisco esta situado en el canal endpinal, la estrella muestra el implante de polipirrol químico. El triángulo muestra la destrucción de la médula espinal, flecha amarillas muestran las células polimorfonuclear. Amplificaciones (a) 2X, (b) 10X, (c) 20X y (d) 40X, la técnica de tinción usada fue hematoxilina-Eosina.

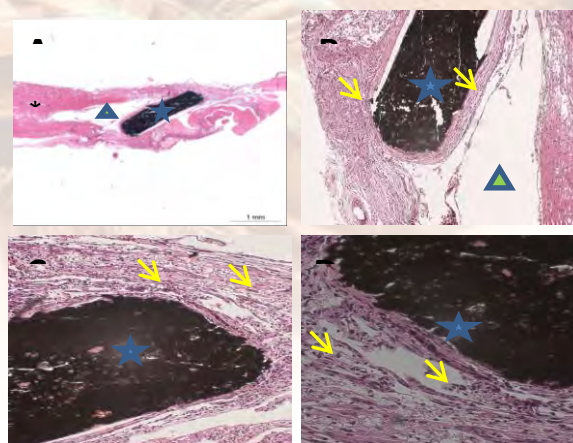


Figura 3. Corte longitudinal de médula espinal de rata con sección completa a nivel de la vertebra torácica 9 y con implante de polipirrol de Sigma-Aldrich. Vista panorámica de la médula espinal y del implante, se puede apreciar la destrucción del tejido nervioso. El asterisco esta situado en el canal endpinal, la estrella muestra el implante de polipirrol Sigma-Aldrich. El triángulo muestra la destrucción de la médula espinal, flecha amarillas muestran las células polimorfonuclear. Amplificaciones (a) 2X, (b) 10X, (c) 20X y (d) 40X, la técnica de tinción usada fue hematoxilina-Eosina.

En los animales implantados, se observa que en el polímero de PPy/I se integro al tejido nervioso de la médula espinal (c). Al igual que, la presencia de células inflamatorias, linfocitos T y macrófagos modificados denominados células gigantes de cuerpo extraño. En los implantes con PPy/PEG (b) existe menos destrucción del tejido nervioso, no se presentan macrófagos de células gigantes de cuerpo extraño, sin embargo, hay presencia de macrófagos esponjosos, células inflamatorias y linfocitos T. En los animales control se muestra gran destrucción de tejido nervioso y mayor presencia de células inflamatorias (a).

4. CONCLUSIONES.

Las histología de las médulas implantadas con los polímeros químicos y de Sigma-Aldrich muestran que el material no se integra a la médula espinal y una gran destrucción del tejido nervioso. La histología de los animales implantados con polímeros sintetizados por plasma muestran que el material se integra al tejido de la médula espinal lo que repercute en una mayor recuperación de la función motora como lo muestra la evaluación por medio de la escala BBB.



AGRADECIMIENTOS

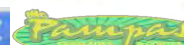
Los autores agradecen al Instituto de Ciencia y Tecnología del D.F. y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo parcial para la realización del presente trabajo a través de los proyectos ICyT-DF, PICSA11-14/2011 y CONACyT-15523 respectivamente.

6. REFERENCIAS

1. Olayo R, et al, J Mater Sci Mater Med. 2008; 19: 817-826.
2. G.J. Cruz, J. Morales, R. Olayo, Thin Solid Films, 342/1-2, 119-126, Apr, 1999.



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™



FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
COATZACOALCOS

Andamios generados mediante electrohilado, modificados por plasma y evaluados mecánicamente para la regeneración de tejido cartilaginoso articular

Nancy C. Islas-Arteaga¹, Xinah Herón Gutiérrez García², Atlántida Raya Rivera³, Juan Morales-Corona⁴

^{1,2}Posgrado Ingeniería Biomédica, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, Apdo. Postal 55-534, Iztapalapa, México, D.F

³Hospital Infantil de México Federico Gómez, Depto. de Urología, Laboratorio de Ingeniería de tejidos. Del. Cuauhtémoc México, D. F

⁴Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, Apdo. Postal 55-534, Iztapalapa, México, D.F. jmc@xanum.uam.mx

RESUMEN: Este trabajo se pretende conformar un nuevo andamio a base de ácido poliláctico (PLA)- policaprolactona (PCL) tratado superficialmente mediante plasma por Polipirrol (PPy)-Iodo (I) y recubierto por agreganos (AG) que mejoren la adherencia celular y que se degrade lentamente manteniendo así la estructura del cartílago articular. Se evaluaron sus características de composición, tamaño y distribución de poro y diámetro de fibras mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), su composición mediante espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier por Reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) además de ensayos mecánicos mediante pruebas de tracción.

521

1.-Introducción

La pérdida de un tejido o de su función, debido a defectos congénitos, enfermedad o trauma, es uno de los problemas más frecuentes y costosos que enfrenta la medicina, [1] tal es el caso del cartílago donde estudios previos han declarado de manera preliminar la viabilidad de la construcción del cartílago in vitro, sin embargo, el cartílago actualmente regenerado in vitro es insatisfactorio para la aplicación clínica debido a la estructura del cartílago no es homogénea, tiene un espesor insuficiente y sus propiedades mecánicas son pobres, a pesar de más de dos décadas de investigación en la ingeniería de tejido cartilaginoso, muy pocos productos han pasado del laboratorio[2]. El cartílago consta de una red de colágeno enmarañada y proteoglicanos, que proporcionan el tejido las propiedades mecánicas de la función in vivo, sin embargo, carecen de un suministro de sangre por lo que tiene una densidad celular baja, teniendo un potencial mínimo para la auto-reparación. Por lo tanto, un amplio daño en el cartílago raramente se resuelve espontáneamente por lo que al no recibir tratamiento causa degeneración secundaria del cartílago circundante y efectos negativos sobre las actividades de rutina. Existen numerosos tratamientos que



se han desarrollado para reparar los daños en el cartílago siendo ejemplos típicos: trasplante de condrocitos, mosaicoplastia, y microfractura. En vista de que ningún método usado en las terapias convencionales para reparar daños en cartílago restaura de forma duradera el problema principalmente en la osteoartritis, actualmente se utilizan sistemas basados en la implantación de células cultivadas en andamios creados con diferentes polímeros biodegradables y técnicas. Estos tratamientos han producido resultados satisfactorios, sin embargo, la literatura también documenta los fracasos del tratamiento. [3][4][5]

2. Experimental

Se preparó una solución polimérica de PLA ($M_v = 4531.75$) y otra de PCL ($M_v = 65112.65$) al 12% w/v utilizando como solvente una mezcla cloroformo-etanol (2:1) hasta obtener una mezcla homogénea.

Los soportes poliméricos fueron producidos mediante la técnica de electrohilado, se colocaron las soluciones poliméricas por separado en 2 jeringas plásticas en una relación de 70:30 de PLA-PCL montándolas en el inyector del equipo para su administración simultánea mediante la aplicación de presión sobre el embolo de la jeringa a una distancia de 20cm del colector y un voltaje de 24KV, con un flujo de inyección de 0.129 ml/h

Usando la técnica de polimerización por plasma se depositó una película delgada de Polipirrol- Iodo (PPy-I) sobre una de las 2 membranas generadas, los reactivos utilizados fueron Sigma Aldrich. Los parámetros de operación del reactor fueron: distancia entre electrodos 8cm, potencia de 20 Watts y presión de 1.2×10^{-1} mmHg, aplicando durante una hora continua pirrol y de manera intermitente en intervalos de 6 minutos yodo.

El sustrato recubierto con PPy-I fue sumergida en una solución de Agrecano (AG) durante

24 horas, posteriormente se enjuagaron con agua destilada durante 10 minutos y se dejaron secar a temperatura ambiente en un desecador a vacío por 24 horas.

La composición química y adhesión del AG sobre el andamio se determinó mediante FTIR-ATR de la marca Perkin-Elmer de la serie 2000 FT-IR equipado con un accesorio ATR DuraSamplIR II™ Smiths Detection con cristal de diamante, la morfología de las muestras se estudió por medio de un Microscopio electrónico de Barrido de la marca JEOL JSM-7600F, para identificar el área de los poros en los materiales generados, se hizo uso del programa de procesamiento de imagen digital de dominio público ImageJ 1.46r. convirtiendo las imágenes obtenidas mediante SEM en binario y después haciendo cambios de umbral estableciendo las fibras en blanco y poros en color rojo, utilizando el comando analizador de partículas se identificaron los bordes de los poros indicando su área y ubicación



Para el análisis del comportamiento mecánico del material se realizaron ensayos de tracción en una máquina fabricada en la UAM-I a una velocidad de 1mm/min, donde se obtuvo el módulo de Young calculado mediante la gráfica esfuerzo vs deformación tomando la pendiente en la porción lineal de la curva, la cedencia se determinó trazando una línea paralela al módulo de Young al 0.2%, el máximo esfuerzo se fijó como el punto más alto observado en la curva, por último La ductilidad puede expresarse como el máximo alargamiento relativo o porcentual.

3. Resultados y Discusión

3.1 Polimerización por plasma

Mediante la polimerización por plasma se modificó la superficie de una de las membranas obtenidas de PLA-PCL, buscando mejorar su interacción con la matriz, debido a que después del tratamiento se encuentran aminas y grupos carboxilo los cuales contribuyen con el anclaje y proliferación celular, además de la adsorción de proteínas.[6]

3.2 Composición química

A continuación se muestran los espectros obtenidos de mediante FTIR-ATR sobre los materiales obtenidos que mediante el programa OriginPro®8.1 se realizaron las gráficas y análisis en la asignación de bandas.

La Fig.1 muestra el espectro del andamio de PLA/PCL sin tratamiento superficial en donde se destaca la presencia de enlaces tipo C=O (carbonilo) en 1748.92cm^{-1} que es parte de la molécula del ácido láctico y C-O, C-C en 1264cm^{-1} que es parte de la molécula de la caprolactona.

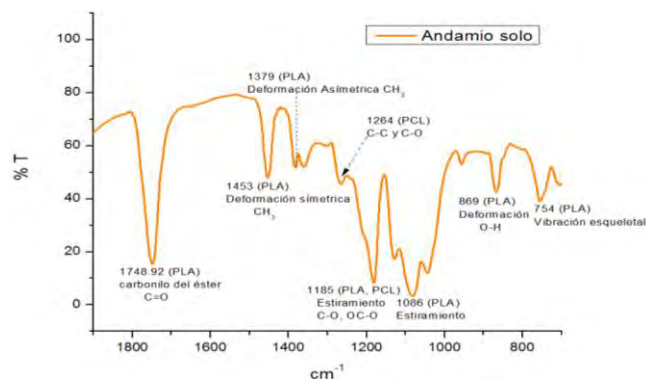
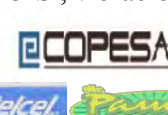
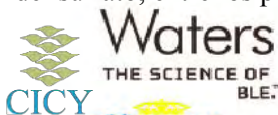


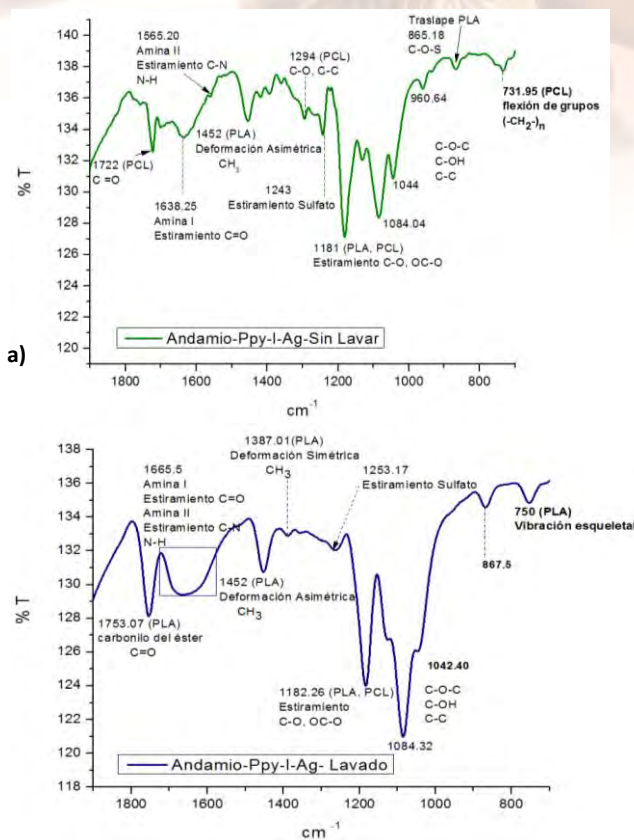
Fig. 1 Espectro FTIR-ATR obtenido del andamio sin recubrimiento superficial.

Se observa el espectro del andamio recubierto con PPy-I-AG sin lavar con agua destilada (Fig.2a), en donde se pueden distinguir picos representativos de la molécula de AG, en 1638.25cm^{-1} se encuentra la Amina I estiramiento del C=O, en 1565.20cm^{-1} Amina II y en 1243cm^{-1} estiramiento del sulfato, entre los picos 960.64 y 1084.04cm^{-1} se percibe el estiramiento de C-O-S, vibración





de anillos C-O-C, C-OH y C-C contenidos en la proteína AG. Por otra parte en el espectro del andamio recubierto con PPy-I-AG lavado con agua destilada (Fig. 2b), se localiza un pico ancho en 1665.5cm^{-1} donde se encuentra contenida la Amina I estiramiento del C=O y Amina II por otra parte en 1253.17cm^{-1} estiramiento del sulfato, entre los picos 960.64 y 1084.04 cm^{-1} se ubica el estiramiento de C-O-S y vibración de anillos C-O-C, C-OH y C-C contenidos en la proteína AG. [7]



b)

Fig. 2 Espectro FTIR-ATR obtenido del andamio con recubrimiento superficial PPy-I-AG. a) antes de lavar con agua destilada y b) después de lavar con agua destilada

3.3 Microscopía Electrónica de Barrido

El material PLA-PCL sin PPy-I presentó una morfología con fibras de diversos diámetros lo que genera poros de diferentes tamaños (Fig.3a), además de contar con rugosidad en las fibras, lo cual es beneficioso para un andamio ya que las células se inclinan por estas superficies debido a que pueden anclarse y proliferar con mayor facilidad. (Fig.3b)



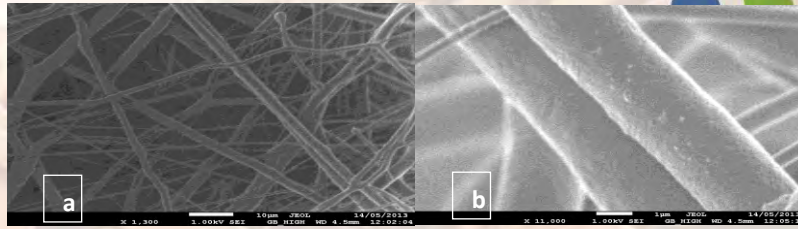


Fig. 3 Imagen SEM de la membrana generada por electrohilado de PLA/PCL sin recubrimiento superficial de PPy-I. a) 1300X, b) 11000 x.

El recubrimiento de PPy-I sobre la membrana forma una película entre varias fibras, lo que da como resultado una mejor definición de poros, como puede observarse en la Fig.4a , mejorando así la morfología para el sostén celular, propiciando proliferación celular tanto en 2D como en 3D. Se observó aumento de la rugosidad en las fibras en comparación con la que no contiene el tratamiento superficial (Fig.4b) y su estructura superficial exhibe la presencia de formas muy bien definidas (Fig.4c) esto debido a la forma en que se acomodan tanto los azúcares como sulfatos que depositaron en la superficie mediante la adhesión de la proteína AG, lo que conduce al fenómeno conocido como biomineralización que es la formación de cristales inorgánicos con ordenadas formas únicas y refinadas, reguladas por macromoléculas específicas, entre esas macromoléculas, se encuentran los proteoglicanos. [8]

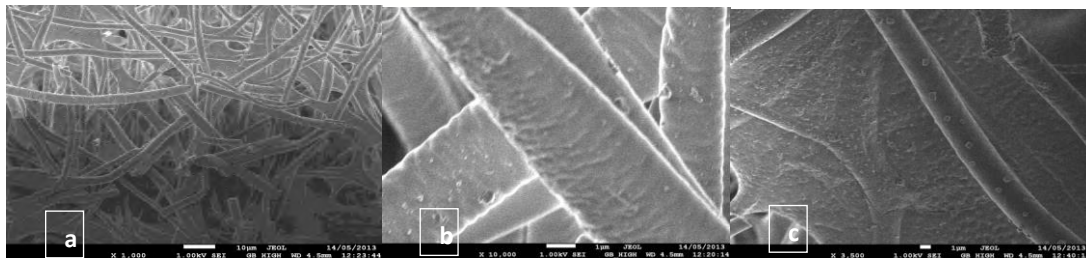


Fig. 4 Imagen SEM de la membrana generada por electrohilado de PLA/PCL con recubrimiento superficial de PPy-I-AG después de ser lavada con agua destilada a) 1000X , b) 10000 x, c) 3500X

3.4 Porosidad

El PLA-PCL reportó áreas de poros en el intervalo de $2.025\text{--}5284.72\mu\text{m}^2$ con una media de $189.26\mu\text{m}^2$ y desviación estándar de $962.54\mu\text{m}^2$ y el PLA/PCL-PPy-I-AG presenta poros contenidos entre $2.078\text{--}3544.81\mu\text{m}^2$ con una media de $100.43\mu\text{m}^2$ y desviación estándar de $521.31\mu\text{m}^2$, sin embargo al tratarse de áreas, la parte negativa de la desviación estándar no es válida.

Como promedio el condrocito mide entre $30\text{--}40\mu\text{m}^2$ por lo que los materiales contienen la porosidad necesaria para la suspensión y deposición de las células.

3.5 Ensayos de tracción

La competencia biomecánica de los andamios generados es de suma importancia debido a que se piensa en su futura implantación en la articulación y por lo tanto el soporte de la carga que este tendrá. Se ha reportado que el cartilago hialino tiene un módulo de tracción de $0.2\text{--}4.90\text{Mpa}$, resistencia a la rotura de $1\text{--}8\text{MPa}$ y un último esfuerzo o máximo esfuerzo 0.15MPa , [9] un módulo de $4.51\pm 2.78\text{MPa}$ en la zona superficial, $2.51\pm 1.93\text{MPa}$ en la zona media. [10]



Los resultados ensayos mecánicos a la tracción donde se muestra el módulo de Young, fluencia o Cedencia, máximo esfuerzo y la ductilidad, de cada probeta se exhiben a continuación:

Material	Módulo Young (MPa)	Cedencia (MPa)	Máximo esfuerzo (MPa)	Ductilidad
PLA-PCL n=9	18.33±5.85	0.83±0.27	1.34±0.19	172.75±47.03
PLA-PCL-PPy-I-AG n=12	6.87±3.60	0.54±0.23	1.08±0.97	93.06±70.76

Tabla 1 Resultados ensayos de tracción

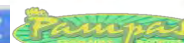
Los resultados exhibidos en la tabla 1 para cada uno de los materiales revelan un valor por encima de los reportados. En el caso del material recubierto por PPy-I se ve una disminución del módulo debido a que el recubrimiento es una especie de caparazón que hace que el materia se vuelva más rígido, la cedencia, máximo esfuerzo y ductilidad los valores son muy parecidos ya que entran dentro de la incertidumbre.

Conclusiones

En cuanto a la composición química y morfología de las membranas de PLA-PCL-PPy-I-AG confirman la presencia de la proteína AG sobre los andamios, aún después de haber sido sometidos a un lavado con agua destilada, además de contar con la porosidad para proliferación y diferenciación celular y que las propiedades mecánicas exhiben que el andamio cuenta con las condiciones para ser utilizado en ingeniería de tejidos, sin embargo aún faltan hacer varias evaluaciones incluyendo, viabilidad celular, cultivo in vitro e in vivo, para conocer el comportamiento que tiene el material con la proteína (AG) en estas condiciones, evaluando así la calidad de tejido formado sobre el andamio (propiedades mecánicas). Actualmente se desarrollan estos estudios para que en breve se expongan sus resultados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto de Ciencia y Tecnología del D.F. y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo parcial para la realización del presente trabajo a través de los proyectos ICyT-DF, PICSA11-14/2011 y CONACyT-15523 respectivamente.





Referencias

- [1]. Falke, G. F., & Atala, A. (2000). Reconstrucción de tejidos y órganos utilizando ingeniería tisular. Arch Argent Pediatr (Archivos Argentinos de Pediatría), 98(2), 103-115.
- [2]. Yingying Zhang, Fei Yang, Kai Liu a, Hong Shen, Yueqian Zhu, Wenjie Zhang, Wei Liu a,b, Shenguo Wang, Yilin Cao, Guangdong Zhou. : "The impact of PLGA scaffold orientation on in vitro cartilage regeneration", Biomaterials, vol.33(10), pp. 2926-2935. Abr. 2012.
- [3]. Chung, C., & Burdick, J. A. (2008). Engineering cartilage tissue. Advanced Drug Delivery Reviews, 243-262.
- [4]. Álvarez, E., Ripoll, P., Restrepo, A., & Forriol, F. (Abr-Jun. de 2010.). "Revisión de la reparación del cartilago. Posibilidades y resultados". Revista Trauma, 21(2), 217-134.
- [5]. Goro Ebihara, M. S. (Mayo de 2012.). "Cartilage repair in transplanted scaffold-free chondrocyte sheets using a minipig model". Biomaterials, 33(15), 3846-3851.
- [6]. Morales, J., Osorio, C., Montiel, R., Vázquez, H., Olayo, R., Olayo, M., y otros. (2008). Autoensamble de capas de polímeros iónicos sobre polietileno funcionalizado por plasma de pirrol. Superficies y vacío, 21(3), 1-4.
- [7]. Camcho, N., West, P., Torzilli, P., & Mendelson, R. (2000). FTIR Microscopic Imaging of Collagen and Proteoglycan in Bovine Cartilage. Biopolymers, 62(1), 1-8.
- [8]. Arias, J. L., Neira, C. A., Arias, J. I., Escobar, C., Boderó, M., David, M., y otros. (2004). Sulfated polymers in biological mineralization: a plausible source for bio-inspired engineering. Journal of Materials Chemistry(14), 2154-2160.
- [9]. Saey Tuan Barnabas, H., Ekaputra, A., Hui, J., & Hutmacher, D. (2010). An electrospun polycaprolactone-collagen membrane for the resurfacing of cartilage defects. Polymer International, 59(6), 808-817.
- [10]. Elliott, D., Noarmoneva, D., & Setton, L. (2002). Direct measurement of the Poisson's ratio of human patella cartilage in tension. Journal of Biomechanical Engineering, 124(2), 223-228





Fabricación y caracterización biológica de matrices compuestas de polímeros- hidroxiapatita cubiertas con polipirrol para su uso como andamios en tejido óseo.

María Guadalupe Flores Sánchez¹, Roberto Olayo González², Juan Morales Corona², Atlántida Margarita Raya Rivera³, Raquel González Pérez³, Diego Ricardo Esquiliano Rendon³.

¹Departamento de Ingeniería Eléctrica, ² Departamento de Física, UAM-I, Apdo. Postal 55-534, Iztapalapa, México D.F.

³Departamento de Ingeniería de Tejidos, Hospital Infantil de México Federico Gómez, Dr. Márquez No.162 Col. Doctores, 06720, México, D.F.

RESÚMEN Se presenta un trabajo sobre la fabricación de matrices porosas de ácido poliláctico (PLA) e hidroxiapatita (HA), uno de los principales componentes minerales del hueso. El trabajo se desarrolla en varias etapas. En la primera se procesan mediante electrohilado matrices con fibras nanométricas y micrométricas. En la segunda etapa las matrices son cubiertas con polímero de pirrol sintetizado por plasma (PPy) debido a la estimulación celular que éste proporciona; se utiliza polimerización por plasma buscando que se adhiera la mayor cantidad de células óseas sobre la superficie de dichas matrices. Finalmente, se realiza la evaluación biológica mediante cultivo in vitro de osteoblastos. Los resultados muestran que las matrices de PLA-HA cubiertas con polipirrol son adecuadas para su uso como andamios en tejido óseo.

1. Introducción

Generalmente se requiere un injerto o sustituto de hueso para ayudar a la reparación de una deficiencia esquelética debida a algún traumatismo o tipo de enfermedad como el osteosarcoma [1,2]. La Ingeniería de Tejidos es una alternativa para generar tejido óseo sintético brindando al paciente preservación en la marcha, recuperación funcional y movilización. Los biomateriales que pueden utilizarse como sustitutos óseos deben poseer biocompatibilidad la cual está íntimamente ligada con sus propiedades superficiales; entre éstos se pueden encontrar materiales poliméricos que combinados con materiales cerámicos son mejores al tratar de sustituir tejido óseo [3,4]. El ácido poliláctico (PLA) es un polímero que posee biodegradabilidad y biocompatibilidad y la hidroxiapatita (HA) es una cerámica que constituye la mayor parte inorgánica del hueso, además es biocompatible y resistente.

La técnica de Electrohilado se utiliza para la fabricación de matrices porosas, ésta consiste en la aplicación de un voltaje que va desde los 10KV hasta los 30KV para crear un campo eléctrico fuerte buscando atraer partículas eléctricamente cargadas de una solución polimérica, desde un sistema inyector hacia una superficie donde se solidifica (colector) formando microfibras y nanofibras. En este trabajo se utiliza la técnica de Polimerización por Plasma para sintetizar películas de polipirrol (PPy) y modificar las propiedades de superficie de las matrices de PLA-HA





[5-8]. Utilizar polipirrol representa una ventaja en la proliferación de las células generadoras de tejido óseo (osteoblastos) debido a su diversidad química, lo que implica estimulación celular [9,10]. Las muestras se caracterizan mediante Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Para probar las matrices de PLA e HA cubiertas con polipirrol, se realizó cultivo in vitro; para ello se toma una biopsia ósea, cultivo de células óseas (osteoblastos), siembra secuencial de dichas células en las matrices y se hace una caracterización del tejido neoformado, que consiste en evaluar la microestructura y hacer estudios de viabilidad.

2. Procedimiento

2.1 Materiales y métodos

Hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) y ácido poliláctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), cloroformo (CHCl_3), alcohol etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), polipirrol ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$), yodo (I_2), obtenidos de Sigma-Aldrich®.

Solución Hanks, colagenaza tipo II, medio de cultivo α -MEM-F12, suero fetal bovino (PBS), Medio de cultivo Dulbecco's Eagle Modified (DMEM), xilocaína, amoxicilina, trombina, anticuerpo policlonal Bon-Sialiprotein II, hematoxilina, y acetona fría, proporcionados por el departamento de Ingeniería de Tejidos del Hospital Infantil de México Federico Gómez.

2.2.1 Preparación de la solución

Brevemente, por cada 9ml de Cloroformo (CHCl_3), se disuelven 1.8 g de PLA mediante agitación suave por 5 horas a temperatura ambiente, después se agrega 1ml de alcohol etílico, ya que éste permite disminuir la calidad del solvente de tal manera que las fibras lleguen parcial o totalmente secas al colector; finalmente se agregan 1g de HA y se disuelve hasta que se obtenga una solución homogénea.

2.2.2 Fabricación de las matrices poliméricas

El sistema de electrohilado se presenta de manera esquemática en la figura 1, consta de un mecanismo de inyección en el cual se deposita la solución polimérica de PLA-HA. Dicha solución viaja del electrodo positivo (la aguja) al electrodo de recolección que es un tambor rotatorio de 7cm de longitud y 5 cm de diámetro que se encuentra conectado directamente a tierra; cuando la solución se solidifica forma una matriz con fibras nanométricas y micrométricas de longitudes variadas. El voltaje aplicado a este tipo de solución es de 25KV a 30KV, dicho voltaje rompe la tensión superficial que se presenta en el cono de Taylor formado en la punta de la aguja. Cabe mencionar que el diámetro de la aguja se elige dependiendo de la cantidad de HA que tiene la solución.

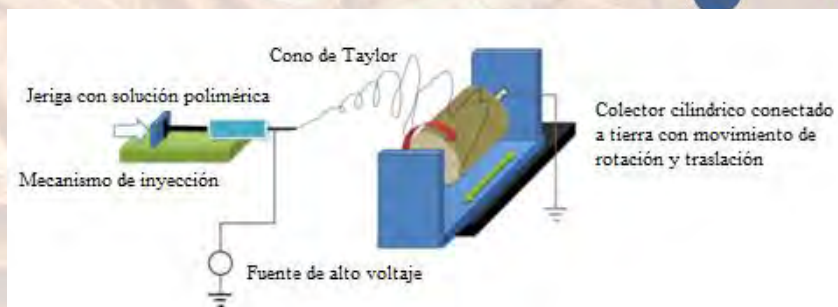


Figura 1. Representación esquemática del Sistema de electrohilado.

La muestra de interés M1 contiene 1.8g de PLA y 1g de HA, se inyectó un volumen de 20ml con un voltaje aplicado de 30KV. La concentración de sólidos y el porcentaje de HA presentes en la misma, se obtienen mediante las ecuaciones (1) y (2), siendo estas de 0.28g/ml y 35.7%, respectivamente. Es importante destacar que el porcentaje obtenido de HA en dicha matriz (35.7%) es bastante considerable ya que de manera real la parte inorgánica del hueso es del 60% y además no fue trivial llegar a dicho porcentaje, ya que se hicieron varias pruebas bajo diversas condiciones de depósito.

$$CS = \frac{PLA (g)+HA (g)}{10ml} \quad (1)$$

$$\%HA = \frac{HA (g)}{PLA (g)+HA (g)} \times 100 \quad (2)$$

Las matrices obtenidas son retiradas del colector; posteriormente se secan a 42°C en condiciones de vacío durante 4 días para extraer el solvente (cloroformo) sobrante, colocadas en caja Petri y guardadas hasta el momento de realizar la Polimerización por Plasma.

2.2.3 Polimerización por Plasma

En este trabajo se utiliza la técnica de polimerización por plasma para sintetizar películas de polipirrol y así modificar la superficie de las matrices de PLA-HA como lo muestra la figura 2, con el objeto de facilitar la adhesión de células óseas ya que el polipirrol es un estimulador de crecimiento celular debido a su diversidad química. El reactor de polimerización por plasma consta de un tubo de vidrio (Pyrex) con longitud de 25 cm, 9 cm de diámetro externo, y espesor de pared de 0.7 cm. En cada extremo del tubo se coloca una tapa de acero inoxidable con dos salidas. Las tapas tienen una perforación en la parte central para insertar un electrodo de acero inoxidable, que está formado por una varilla circular y una placa circular plana de 6 cm. Durante la polimerización, la separación entre los electrodos fue de aproximadamente 10 cm.

Las matrices de PLA-HA, se colocaron en la parte central del reactor. Antes de iniciar la polimerización, el reactor se purgó durante diez minutos para remover impurezas; después se introdujo el pirrol para recubrir dichas matrices y se utilizó Yodo como dopante en este proceso. Las condiciones de la polimerización fueron: 1.2×10^{-1} Torr, 18W y 13MHz durante 30 min.



Figura 2. a) Polimerización por plasma b) Matriz cubierta con Polipirrol.

2.2.3 Cultivo de osteoblastos in vitro

La fabricación de tejido óseo comienza con la toma de 3ml de biopsia ósea de fémur de conejo, la cual es transportada al laboratorio de Ingeniería de Tejidos en solución Hanks, figura 3 a).

Las células progenitoras derivadas del periosteo (células troncales mesenquimales CTM) se obtuvieron mediante digestión enzimática con colagenasa II en agitación continua por toda una noche, en medio α -MEM-F12 (1:1) suplementado con antibiótico-antimicótico y PBS al 2%. Dichas células se mantuvieron en cajas Petri (de cultivo) con medio Dulbecco's Eagle Modified, suplementadas con 10% de suero fetal de bovino (DMEM/PBS). Después de 4-10 días de cultivo las células no-adherentes fueron removidas cambiando el medio de cultivo por medio de cultivo fresco mientras que las células adherentes se mantuvieron en cultivo en condiciones estándar de 37°C, 5% de CO₂, y un ambiente humificado.

La caracterización celular se realizó mediante la técnica de inmunohistoquímica en donde se identifican los diferentes tipos celulares que se encuentran presentes en el hueso como son los osteoblastos, osteocitos y osteoclastos, esto se logra usando anticuerpos-tejido específicos. El fenotipo de los osteoblastos y osteocitos se confirmaron mediante los anticuerpos Bon-Sialiprotein II.

Una vez que se obtienen las células de interés, se siembran en una placa Lab-Tek de 8 pozos hasta se haya confluencia del 70-80% y se fijan con acetona fría por 5 min, después se lavan con PBS e incuban con el anticuerpo Policlonal Bone Sialiprotein II por 1hr, figura 3 b). Finalmente, se realiza la contratinción con hematoxilina por 1 min y se montan para observarse en el microscopio de luz visible, figura 3 c).

Las células fueron cultivadas en cajas petri de 25 ml y cuando alcanzaron 70% de confluencia se realizaron hasta 3 pases a 2 nuevas cajas petri con una solución EDTA-tripsina por 1 min; para despegar las células de la caja petri ésta se inactivó con suero.

Para la siembra de las células en las matrices PLA-HA-PPy, dichas células se centrifugaron y el paquete celular se sembró a una concentración de 5×10^6 células/pozo en una solución de PBS/trombina. Después, se depositó 1 matriz de 0.5 cm² en cada pozo, figura 3 d), y se incubaron bajo condiciones de cultivo estándar (37°C, 5% de CO₂), cambiando el medio agotado por medio fresco cada 3 días hasta el día 14.

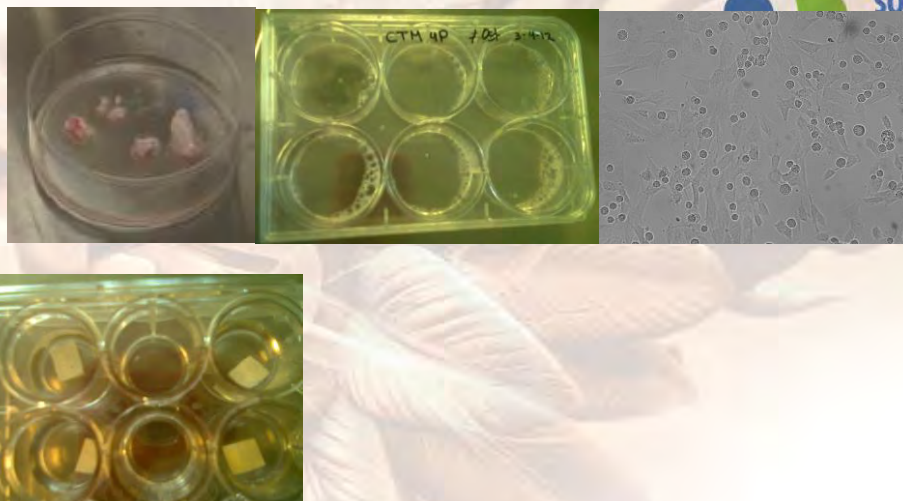


Figura 3. a) Biopsia ósea, b) Células depositadas en caja multipozos, c) Microscopía óptica de osteoblastos adheridos a la caja, d) Siembra de osteoblastos en las matrices de PLA-HA-PPy.

3. Resultados y Discusión

Las muestras fueron analizadas mediante SEM; se utilizó el Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo JEOLJSM 7600F. Las matrices fueron analizadas a distintos aumentos como se muestra en la figura 4, presentando morfologías “rugosas”, debido a los agregados de HA. Un aspecto importante que se observó es que los agregados de HA se hallan principalmente en aquellas fibras cuyo diámetro es mayor; los diámetros de las fibras van desde 800nm hasta 10µm aproximadamente y poros con tamaño suficientemente para permitir el movimiento de los osteoblastos dentro de estas matrices.



Figura 4. SEM de M1(1.8g PLA, 1g HA, 35.7% HA)

La caracterización morfológica del cultivo de osteoblastos *in vitro* también se realizó mediante SEM; la figura 5 muestra las matrices de PLA-HA-PPy con osteoblastos al día 21 del cultivo, donde efectivamente se observa adhesión y proliferación de dichas células óseas; a mayores aumentos se muestra la formación de cúmulos de células en aquellas zonas donde predomina la presencia de Hidroxiapatita, es decir, las zonas “rugosas”. Cabe mencionar que se mantiene una morfología con diámetros desde los 800nm hasta 10µm y tamaño de poro desde 10µm hasta 100µm aproximadamente, lo cual permite el paso de osteoblastos y medio de cultivo al interior de las matrices, ya que el diámetro de los osteoblastos es de 10µm.

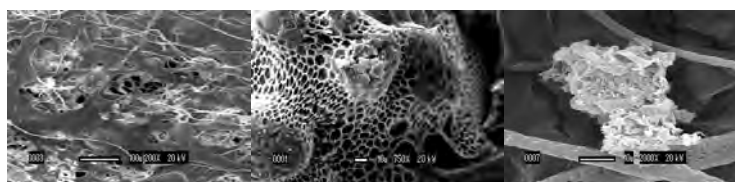


Figura 5. SEM de cultivo de osteoblastos sobre M1 al día 21.



Conclusiones

Este trabajo confirma que la técnica de electrohilado produce matrices porosas formadas por fibras de diámetros muy variados, desde 800nm hasta 10 μ m, incluso algunas fibras resultaron con diámetros de hasta 50 μ m y tamaño de poro desde 10 μ m hasta 100 μ m; se obtuvieron buenos resultados al inyectar soluciones de PLA-HA, lo cual es de gran relevancia porque la HA se dispersó en gran parte de la superficie de las matrices que la contenían. El cultivo de osteoblastos sobre las matrices de PLA-HA-PPy confirmó que éstas poseen propiedades que permitieron la adhesión y proliferación celular debido en gran medida a la estimulación celular que proporciona el polipirrol, sin generar citotoxicidad o efectos secundarios, lo que quiere decir que además son biocompatibles y se pueden considerar como biomateriales que ofrezcan una alternativa para la reparación de tejido óseo. Como trabajo futuro se piensa en probar dichas matrices mediante cultivo in vivo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto de Ciencia y Tecnología del D.F. y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo parcial para la realización del presente trabajo a través de los proyectos ICyT-DF, PICSA11-14/2011 y CONACyT-15523 respectivamente.

Referencias

- [10]. Marinaa N, Gebhardt M, Teotc L, Gorlickd R. Biology and therapeutic advances for pediatric osteosarcoma. *The Oncologist*. 2004; 9(4): 422-41. 1
- [11]. Janes-Hedder H, Keene N. Childhood cancer. A parent's guide to solid tumor cancers. Second edition. O'Reilly Cambridge. EU 2002: 164-181. 2
- [12]. Laurencin C. T.; Ambrosio A. M. A.; Borden M. D. and Cooper J.A. junior. Tissue engineering: orthopedic applications. *Annu Rev Biomed Eng* 1999;1:19-46. 3
- [13]. Kuboki Y.; Takita H.; Kobayashi D.; Tsuruga E.; Inque M.; Murata M.; Nagai N.; Dohi Y. and Ohgushi H. BMP-induced osteogenesis on the surface of hydroxyapatite with geometrically feasible and nonfeasible structures: topology of osteogenesis. *J Biomed Mater Res* 1998 February;39(2):190-199. 4
- [14]. A.J. Benck, S. Candan, R.D. Short, A. Goodyear, N. St. J. Braithwaite. *J. Phys. Chem B*. 105, 5730 (2001).
- [15]. B. Gupta, N. Anjum. *Adv. in Pol. Sci.* 162, 35 (2003).
- [16]. G. Barnes, P.J. Kostenuik, L. C. Gertenfeld, T.A. Einhorn, *Journal of Bone and Mineral Research*. 14(11), 1805 (1999).
- [17]. R. Olayo, J. Morales. Plasma modification of cellulose fibers for composite materials. *Journal of applied Polymer Science* 2005 November.
- [18]. D.G. Castner, B.D. Ratner. *Biom. Surf. Sci.* 500, 28 (2002).
- [19]. B. Feng, J. Weng, B. C. Yang, S.X. Qu, D. Zhang; *Biomaterials*. 25, 3421 (2004).





Análisis de sistemas de copolimerización base acrilonitrilo para la obtención de fibras de carbón

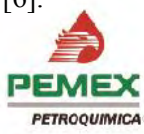
Daniel Alcalá Sánchez*, Juan Carlos Tapia Picazo

Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Aguascalientes.
Av. Adolfo López Mateos No. 182 Ote., Fracc. Bona Gens, C.P.20256. Aguascalientes, Ags.Tel.
(449) 9-10-50-02, Ext. 159. E-mail: daniel_hc195s@hotmail.com

RESUMEN: Entre los desarrollos más importantes en materiales técnicos encontramos las fibras de carbón (FC). La calidad de las FC depende en gran medida del precursor, el poliacrilonitrilo (PAN) considerado el más importante. Se pueden mejorar las propiedades de los precursores de PAN adicionando comonómeros durante la polimerización [1]. La polimerización en solución es empleada para obtener precursores con menor temperatura de estabilización y menor número de defectos moleculares, además la solución polimérica obtenida en el reactor puede emplearse directamente en un proceso de extrusión en húmedo para producir fibra precursora de FC. En el presente estudio se ha realizado un análisis de un sistema de terpolimerización modificando condiciones, tipos y concentraciones de monómeros, mediante un diseño de experimentos tipo ortogonal para conocer el impacto cuantitativo sobre dos variables de respuesta, conversión del polímero y peso molecular. Como conclusiones se ha determinado que la concentración de solvente e iniciador, tipo de termonómero y comonómero y tiempo de reacción, impactan sobre las dos variables de respuesta. La temperatura de reacción impacta solo en la conversión y la concentración del termonómero solo en el peso molecular. Lo anterior coincide con trabajos reportados anteriormente [2], con la diferencia que se ha determinado de manera cuantitativa los valores de las variables que permiten controlar el peso molecular, conversión y comportamiento térmico del precursor. Finalmente se presenta un análisis preliminar sobre el proceso de extrusión en húmedo del polímero precursor a fin de validar su procesamiento, obteniendo fibras precursoras de propiedades físico-químicas comparables con materiales comerciales.

534

1. INTRODUCCIÓN: Las fibras de carbón son definidas como cualquier filamento, hilo, bobinas, madejas que contenga al menos un 92% en masa de carbono [3], tienen aplicaciones muy importantes en la industria espacial, artículos deportivos, automotriz, aeronáutica y ambiental [4], sus propiedades son las responsables de la amplia aplicación y a su vez, tales propiedades se adjudican a la calidad de la fibra empleada para producir las FC, también conocida como fibra precursora o precursor [5]. Existe una amplia variedad de precursores, el poliacrilonitrilo (PAN) se ha considerado como el principal precursor, ya que ha permitido desarrollar FC con excelentes propiedades mecánicas [6].





El proceso de obtención de FC de manera general consta de tres etapas: 1) hilatura (extrusión), donde se obtiene el precursor a partir de una solución polimérica, 2) estabilización, donde el precursor se somete a un tratamiento térmico que hace que la fibra sea infusible y 3) carbonización, donde la fibra se somete a altas temperaturas para modificar su estructura aumentando el contenido de carbono [7]. Una etapa previa a la hilatura es la polimerización, la cual consiste en obtener mediante reacciones químicas una solución polimérica para después ser hilada. El trabajo que se presenta se centra en el análisis de estas dos primeras etapas: polimerización e hilatura. El análisis realizado da a conocer qué factores impactan sobre las dos variables de respuesta medidas y las condiciones a las cuales se ha de obtener un precursor con características específicas.

2. ESTRATEGIAS Y MÉTODOS: Una polimerización por radicales libres mediante la técnica de polimerización en solución de N,N-dimetilformamida (DMF) se ha realizado en un reactor tipo batch agitado con calentamiento a escala laboratorio. El monómero base ha sido el acrilonitrilo (AN). Como agente iniciador se empleó persulfato de amonio. Un diseño de experimentos de tipo ortogonal con nueve factores a dos niveles se aplicó al sistema de polimerización. Los nueve factores considerados son: temperatura de reacción (50 y 60, °C); relación en peso de iniciador respecto a monómeros totales (MT) (0.01 y 0.02); relación en peso de solvente respecto a monómeros totales (3 y 5); % en peso de comonómero respecto a monómeros totales (5 y 10 %); % en peso de termonómero respecto a monómeros totales (5 y 10 %); tipo de comonómero (acetato de vinilo y acrilato de metilo); tipo de termonómero (ácido itacónico y ácido bórico); tiempo de reacción (1 y 2, hr) y velocidad de agitación (250 y 350 rpm). Todo los reactivos obtenidos a partir de Sigma-Aldrich ®. El producto de la reacción se filtró y lavo para remover residuos de solvente y se secó en una horno de control digital Equip and Technology Sistem, S.A. de C.V. a una temperatura de 70±5 °C. Para la determinación del peso molecular se empleó la técnica de viscosimetría con la que se obtuvo la viscosidad intrínseca del polímero y posteriormente se empleó el modelo de Mark-Houwink para determinar el peso molecular viscosimétrico (M_v) utilizando $k=16.6 \times 10^{-3}$ y $a=0.81$ [8]. Se realizaron pruebas de comportamiento térmico del polímero obtenido en un horno de control digital Equip and Technology Sistem, S.A. de C.V a 220±5 °C durante 30 minutos y se relacionó el grado de oxidación con la coloración del polímero tratado donde a una coloración más oscura, mayor grado de oxidación. Pruebas de espectroscopía infrarroja fueron realizadas a los polímeros antes y después del tratamiento térmico. Un análisis estadísticos ANOVA y un método gráfico se emplearon para conocer el impacto de los factores sobre las variables de respuesta medidas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES: Mediante el diseño de experimentos se realizó un total de doce pruebas (doce polímeros diferentes) los cuales fueron empleados para el análisis estadístico.





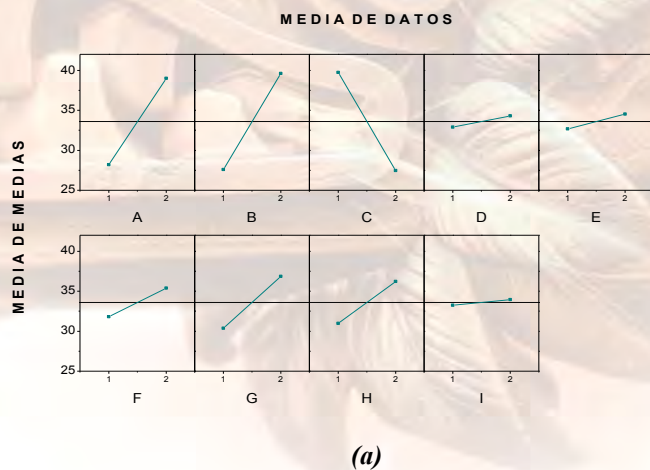
3.1 Efecto de factores sobre conversión y peso molecular

En la tabla 3.1.1 se muestran el valor de las variables medidas en cada una de las pruebas experimentales. El interés del presente estudio es maximizar las variables de respuesta, no existe una prueba que contenga la mayor conversión y peso molecular. En la figura 3.1.1 se muestra el análisis estadístico del diseño de experimentos.

Tabla 3.1.1 Valores de variables de respuesta medidas en cada ensayo experimental.

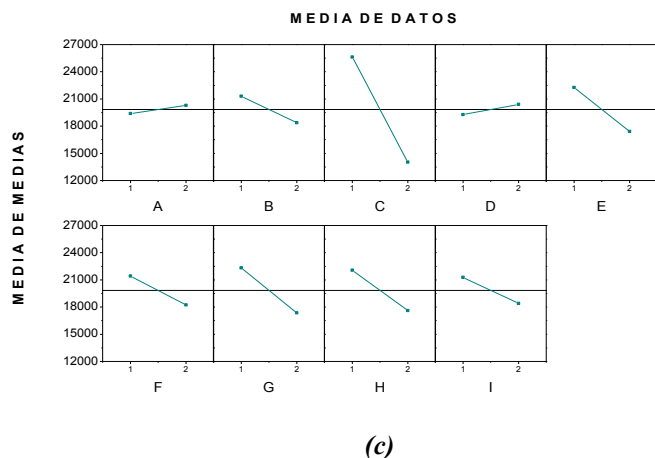
Prueba	Conversión	Peso molecular viscosimétrico
	%	gr/gr mol
1	17.44	34,812.57
2	35.86	22,163.70
3	11.55	19,488.02
4	44.16	19,131.58
5	30.66	10,274.60
6	29.43	10,417.82
7	31.89	18,332.40
8	27.63	11,506.91
9	41.08	21,534.42
10	33.64	14,239.26
11	47.72	33,564.97
12	52.05	22,579.62





Factor	F
C	39.892069
B	38.486365
A	31.095492
G	11.184324
H	7.3064305
F	3.4591618
E	0.9164561
D	0.5393325
I	0.1242099

(b)



Factor	F
C	43.45814
G	7.9736258
E	7.5686039
H	6.4058929
F	3.2868261
B	2.7942571
I	2.6596242
D	0.4270856
A	0.2689144

(d)

Figura 3.1 Análisis de resultados. (a) Efecto de factores sobre la conversión como variable de respuesta, (b) efecto F (Fisher) de los factores sobre la conversión como variable de respuesta, (c) Efecto de factores sobre el peso molecular como variable de respuesta; (d) efecto F (Fisher) de los factores sobre el peso molecular como variable de respuesta. (A: temperatura de reacción, B: relación en peso iniciador/MT, C: relación en peso solvente/MT, D: % p/p comonómero/MT, E: % p/p termonómero/MT, F: tipo de comonómero, G: tipo de termonómero, H: tiempo de reacción e I: velocidad de agitación; MT: monómeros totales)



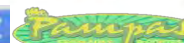
En la figura 3.1 a, se observan los factores que más impacto tienen sobre la conversión (entre más inclinada se encuentra la pendiente, mayor es el impacto del factor sobre la variable). La concentración de solvente e iniciador y la temperatura impactan fuertemente sobre la conversión. En la figura 3.1 b, se observan los valores del efecto f (F de Fisher) la cual indica que cuando es mayor a 2, el factor impacta sobre la variable de respuesta medida. Al igual que la figura 3.1-a, se puede ver que los factores que tienen mayor impacto son la concentración de solvente e iniciador y la temperatura. En la figura 3.1 c-d, se observa el impacto de los factores sobre el peso molecular de tal manera que la concentración de solvente, el tipo y concentración de monómero son los factores de mayor impacto sobre el peso molecular. En el análisis de resultados de ambas variables de respuesta se puede notar que la concentración de comonomero (factor D) no tiene impacto sobre ninguna de ellas.

3.2 Grado de oxidación

Los polímeros después del tratamiento térmico se han ordenado en base a la coloración y se les ha asignado un factor de 1 a 5, donde un factor de 1 es el color más claro y el 5 el más oscuro. Tal orden se muestra en la tabla 3.2.1. De igual manera se observa el tipo de monómero que contiene el polímero. Con tal análisis, podemos citar en primera instancia que el ácido itacónico favorece la velocidad de oxidación.

Tabla 3.2.1 Factor de coloración de polímeros después de tratamiento térmico. AI: ácido itacónico y AB: ácido bórico

Polímero Oxidado	Posición en escala	AI	AB
6	1		
12	1.5		
3	3		
5	3		
4	4		
1	4.2		
11	4.5		
8	4.6		





2	4.8		
7	4.8		
10	4.9		
9	5		

3.3 Análisis de espectro IR

En la figura 3.3.1 y 3.3.2 se muestra los espectro IR tomados antes y después del tratamiento térmico de los polímeros obtenidos.

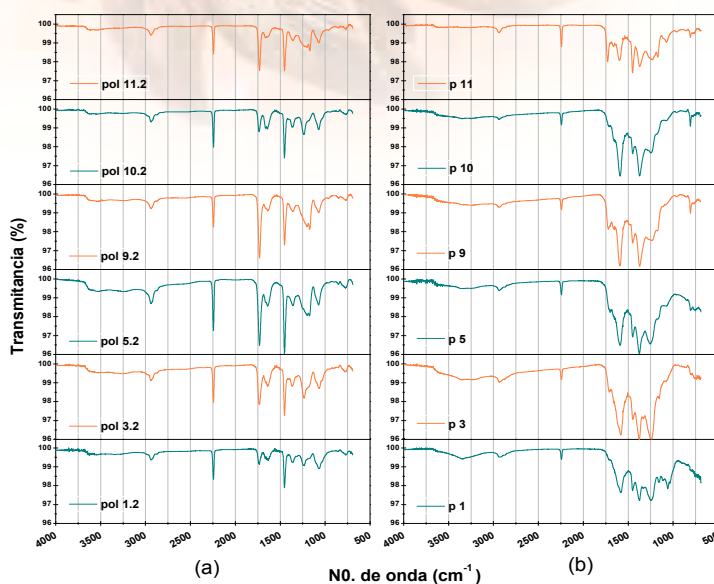


Figura 3.3.1 Espectro infrarrojo de polímeros con ácido itacónico antes y después de tratamiento térmico (a y b, respectivamente)

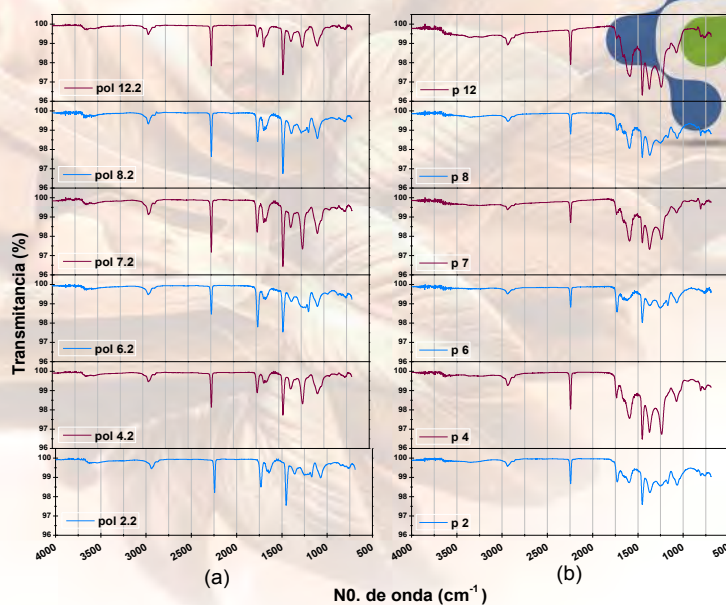


Figura 3.3.2 Espectro infrarrojo de polímeros con ácido bórico antes y después de tratamiento térmico (a y b, respectivamente)

En los espectros podemos observar que los picos característicos de los enlaces $C\equiv N$ se encuentran aproximadamente a 2250 cm^{-1} [9] y que después del tratamiento térmico de los polímeros la altura de este pico se desvanece considerablemente. También se puede observar en la banda de 1630 cm^{-1} los picos se incrementan, esto puede ser por el aumento de los enlaces $C=C$ y $C=O$ [9]. Es efecto puede ser debido al rompimiento de los enlaces $C\equiv N$ que se encuentran en la molécula y se van formando los enlaces $C=C$ y $C=O$. De tal manera que conforme pase el tiempo la molécula estaría compuesta solo por carbono.

540

CONCLUSIÓN

Mediante el análisis estadístico se ha conocido que la concentración de solvente e iniciador, el tipo de termonómero y comonómero y el tiempo de reacción impactan sobre la conversión y el peso molecular, que la temperatura influye solo en la conversión y la concentración de termonómero solo en el peso molecular. El previo análisis de los espectros IR, nos indican que el ácido itacónico ayuda al rompimiento de los enlaces $C\equiv N$ y al aumento de los enlaces $C=C$, por lo tanto favorece la velocidad de oxidación. El análisis y control de las condiciones del sistema de polimerización permite desarrollar un polímero con características específicas. El polímero obtenido será sometido a pruebas de extrusión y serán evaluadas sus propiedades mecánicas para su posterior conversión a FC.

REFERENCIAS

[1] Q. Ouyang et al. 2008. Mechanism and kinetics of the stabilization reactions of itaconic acid modified polyacrylonitrile. *Polymer Degradation and Stability* 93: 1415–1421Z.



- [2] Wangxi et al. 2003. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers. Carbon 41: 2805–2812
- [3] Vélez Moreno L. M. 2008. Materiales Industriales. Teoría y aplicaciones. Ed. ITM. S.I. 178-179 p.
- [4] Heine (et al), 2010, Patente D01F9/22.
- [3] Devasia R., Nair R., Ninan K. N., 2002, European Polymer Journal, **38**, 2003-2010.
- [6] Alcañiz Monge J.A., 1996. Desarrollo de nuevos materiales carbonosos a partir de breas de carbón y petróleo: Fibras de carbón y fibras de carbón activadas. Tesis Dr. C. Q., Universidad de Alicante, ES. 215-260 p.
- [7] Rodríguez Montes J.; Castro Martínez L.; del Real Romero J. C. 2006. Procesos Industriales para materiales no metálicos. Ed. Visión libros, 2 ed. Madrid, ES. 97-98 p.
- [8] Masson J. C., 1995, Acrylic fiber technology and applications., Ed. Marcel Dekker Incorporated, New York, US, 371 p.
- [9] Q. Ouyang et al. 2008. Mechanism and kinetics of the stabilization reactions of itaconic acid-modified polyacrylonitrile. Polymer Degradation and Stability 93: 1415–1421



Waters
THE SCIENCE OF
BLE.™

